

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Нагорнов Илья Алексеевич

**Высокодисперсные нанокompозиты на основе ZnO, модифицированные
наночастицами LnO_x (Ln=Ce, Pr, Eu), Pt, Pd и максена Ti₂CT_x, для
хеморезистивных газовых сенсоров**

1.4.1. – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
главный научный сотрудник
доктор химических наук
Симоненко Елизавета Петровна

Москва – 2025 г.

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Обзор литературы.....	11
2.1. Строение и свойства оксида цинка	11
2.2. Синтез оксида цинка с использованием ацетилацетоната цинка	17
2.2. Оксид цинка в химической газовой сенсорики.....	21
2.3. Рецепторные материалы на основе оксида цинка, модифицированного оксидами металлов.....	33
2.4. Рецепторные материалы на основе оксида цинка, декорированного наночастицами благородных металлов	43
2.5. Рецепторные материалы на основе оксида цинка, декорированного максенами	50
2.7. Заключение по разделу 2.....	59
3. Экспериментальная часть.....	61
3.1. Реагенты и методика синтеза прекурсоров	61
3.2. Методики синтеза нанопорошков ZnO и композитов на его основе	61
3.3. Оборудование	64
3.4. Нанесение газочувствительных слоев на основе ZnO	66
3.5. Методика изучения сенсорных свойств полученных наноматериалов	67
4. Результаты и их обсуждение.....	70
4.1. Влияние природы растворителя и условий синтеза на характеристики нанокристаллического оксида цинка	70
4.1.1. Синтез ZnO в среде <i>n</i> -бутилового спирта и изучение его сенсорных свойств.....	70
4.1.2. Синтез ZnO в среде изоамилового спирта и изучение его сенсорных свойств.....	80
4.1.3. Синтез ZnO в среде этиленгликоля и изучение его сенсорных свойств.....	91
4.1.4. Заключение по разделу 4.1	105
4.2. Синтез и исследование нанокристаллических композитов на основе оксида цинка	110
4.2.1. Синтез и исследование сенсорных характеристик нанокристаллических композитов состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$)	110

4.2.1.1. Синтез и исследование нанокристаллических композитов состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$)	110
4.2.1.2. Исследование сенсорных свойств нанокристаллических композитов $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$)	120
4.2.1.3. Заключение по разделу 4.2.1	126
4.2.2. Влияние на сенсорные свойства высокодисперсного ZnO декорирования наночастицами платины и палладия	127
4.2.2.1. Синтез и исследование газочувствительности нанокompозитов на основе ZnO, синтезированного в среде н-бутанола и декорированного наночастицами платины	127
4.2.2.2. Синтез и исследование газочувствительности композитов на основе ZnO, синтезированного в среде этиленгликоля и декорированного наночастицами платины	141
4.2.2.3. Синтез и изучение сенсорных свойств нанокompозитов $\text{ZnO}-y\text{Pd}$ ($y = 0, 0.5, 1, 3$ % мол.)	155
4.2.2.4. Заключение по разделу 4.2.2.	171
4.2.3. Синтез и изучение сенсорных свойств нанокompозитов $\text{ZnO}-\text{Ti}_2\text{CT}_x$	174
4.2.3.1. Синтез и исследование нанокompозитов $\text{ZnO}-\text{Ti}_2\text{CT}_x$	174
4.2.3.2. Изучение сенсорных свойств покрытий нанокompозитов $\text{ZnO}-\text{Ti}_2\text{CT}_x$	179
4.2.3.3. Заключение по разделу 4.2.3.	182
5. Выводы	184
6. Список литературы	186

1. Введение

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования. Во многих областях науки и техники, в первую очередь, при мониторинге загрязнений окружающей среды или контроле промышленных процессов, остро встает проблема качественного и быстрого определения содержания в атмосфере некоторых газообразных аналитов (особенно, токсичных и взрывоопасных) с использованием компактных, недорогих и простых в эксплуатации устройств. Многие летучие соединения постоянно присутствуют в атмосфере промышленно развитых территорий, содержатся в выбросах автотранспорта и предприятий промышленности и др. Превышение ПДК токсичных газов отрицательно сказывается, в первую очередь, на состоянии метаболических систем живых организмов. С проблемой экспресс-детектирования некоторых газов связана и наблюдающаяся в последнее время отчетливая тенденция развития и внедрения методов неинвазивной диагностики заболеваний. Так, по составу выдыхаемого человеком воздуха в совокупности с другими методами лабораторных исследований может быть произведена первичная диагностика некоторых заболеваний в скрининг-режиме.

Для быстрого и недорогого детектирования газов в воздушной атмосфере применяются хеморезистивные газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, в частности, нанокристаллического оксида цинка, который обладает высокой чувствительностью к летучим органическим соединениям, NO_2 , CO и другим газам, но страдает от низкой селективности и чувствительности к изменению влажности газовой смеси. Для улучшения его хемосенсорных характеристик рассматриваются несколько основных подходов, среди которых стоит выделить изменение морфологии наночастиц ZnO путем варьирования условий синтеза и создание нанокompозитов на основе ZnO с модификаторами различной химической природы (например, оксидами металлов, наночастицами благородных металлов).

Кроме того, реальные задачи газовой сенсорики требуют определения конкретных газов в присутствии других аналитов, к которым базовый оксид металла также чувствителен. Решением является мультисенсорная схема измерения в сочетании с современной математической обработкой сигнала, что требует создания линейки рецепторных материалов с различными сенсорными свойствами.

Таким образом, получение наноматериалов на основе оксида цинка, исследование закономерностей, связывающих синтетические параметры и сенсорные характеристики, является важной и актуальной задачей, решение которой обеспечит контроль за экологической обстановкой и улучшение качества жизни людей.

На изучение сенсорных свойств нанокompозитов на основе оксида цинка направлены усилия огромного количества научных коллективов в мире, в России же близкой тематикой, в частности, активно занимаются научные группы в Национальном Исследовательском Центре "Курчатовский Институт", Государственном университете «Дубна» (под руководством д.т.н. А.А. Васильева), в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (под руководством д.х.н. М.Н. Румянцевой), на кафедре физики Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина (под руководством д.т.н. В.В. Сысоева), в Сколковском институте наук и технологий (под руководством д.т.н. А.Г. Насибулина), в Воронежском государственном университете имени императора Петра I (под руководством д.х.н. А.В. Шапошника).

Целью настоящей работы является установление влияния условий синтеза на микроструктуру и хеморезистивные свойства нанопорошков оксида цинка, а также выявление их селективности и чувствительности по отношению к практически важным газам-аналитам при модификации ZnO компонентами различной химической природы.

Для достижения данной цели решены следующие **задачи**:

1. Разработка методик синтеза ZnO путем деструкции аква-бис-(2,4-пентандионато)цинка $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ (далее ацетилацетонат цинка) в спиртовых растворителях – *n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль без добавления дополнительного гидролизующего компонента, изучение влияния температуры и длительности термической обработки на состав и микроструктуру получаемых образцов с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа.

2. Получение и исследование нанокомпозитов на основе оксида цинка, модифицированного наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, платины, палладия и многослойного максена Ti_2CT_x с содержанием от 0.5 до 3 % мол.

3. Формирование рецепторных слоев высокодисперсного оксида цинка и нанокомпозитов на их основе на специализированных подложках методами dip-coating, трафаретной печати и пневматической микроэкструзионной печати.

4. Комплексное изучение сенсорных свойств наноматериалов состава ZnO, $ZnO-LnO_x$ ($Ln = Ce, Pr, Eu$), $ZnO-Pt$, $ZnO-Pd$ и $ZnO-Ti_2CT_x$ (с содержанием модифицирующего компонента от 0.5 до 3 % мол.) по отношению к практически значимым неорганическим и органическим газам-аналитам.

Научная новизна работы. Научная новизна настоящего исследования заключается в выявлении особенностей синтеза слабоагрегированных нанокристаллических материалов на основе оксида цинка, полученного из $[Zn(H_2O)(C_5H_7O_2)_2]$ в качестве прекурсора без добавления дополнительного гидролизующего агента, а также получения нанокомпозитов ZnO с наночастицами оксидов церия, празеодима, европия, платины, палладия и максена Ti_2CT_x , и в установлении эффекта указанных наноматериалов на их хеморезистивные свойства:

1. Впервые разработана методика получения нанокompозита $\text{ZnO-Ti}_2\text{ST}_x$, содержащего 1-5 % мол. многослойного максена Ti_2ST_x , комплексно изучены его хемосенсорные свойства на широкий круг аналитов (NO_2 , CO , NH_3 , H_2 , CH_4 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) при рабочей температуре 200 °C.

2. Изучено влияние растворителя из класса спиртов (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) и температуры термообработки раствора ацетилацетоната цинка на микроструктуру и сенсорные свойства полученного высокодисперсного ZnO . Установлено, что в одноатомных спиртах (*n*-бутаноле и изоамиловом спирте), образующаяся микроструктура сходна (стержневидная форма), однако существенно отличается от таковой для продуктов, полученных при термической обработке в этиленгликоле (агрегаты наночастиц в виде сфер или эллиптических параболоидов). Для всех полученных образцов ZnO можно констатировать повышенную чувствительность по отношению к NO_2 (при рабочих температурах 125-200 °C) и CO (при 200-275 °C).

3. В результате комплексного исследования хемосенсорных откликов полученных нанокompозитов ZnO-LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$), ZnO-Pt , ZnO-Pd и $\text{ZnO-Ti}_2\text{ST}_x$ на различные газы-аналиты установлены зависимости, связывающие их с химическим и фазовым составом, микроструктурой рецепторных материалов; для наиболее перспективных аналитов установлены их температурные и концентрационные закономерности.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость выполненных исследований заключается в установлении закономерностей «состав-строение-свойства» для рецепторных наноматериалов на основе ZnO , ориентируясь на требования повышенной чувствительности к некоторым газообразным аналитам, селективности и стабильности работы сенсорного элемента.

Практическая значимость работы обусловлена потребностью в детектировании содержания в атмосфере некоторых газообразных примесей,

эффективность же данного процесса значительно определяется свойствами рецепторных материалов, используемых в сенсорных устройствах. Полученные вещества и разработанные высокотехнологичные подходы к нанесению покрытий могут послужить основой для создания хеморезистивных газовых сенсоров с повышенной чувствительностью (прежде всего, по отношению к NO_2 , ацетону и этанолу) и селективностью, а том числе в составе мультисенсорных датчиков.

Методология и методы исследования. Высокодисперсные порошки оксида цинка получались в результате термической обработки растворов ацетилацетоната цинка в спиртах (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль). Получение нанокомпозитов ZnO-LnO_x ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$) проводили в результате термообработки растворов ацетилацетонатов соответствующих металлов в *n*-бутаноле. Для декорирования ZnO наночастицами платины и палладия в присутствии диспергированного порошка ZnO осуществляли термообработку растворов $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ или PdCl_2 в среде этиленгликоля. Композиты $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ получали в результате синтеза ZnO из *n*-бутанола в присутствии диспергированного многослойного максена Ti_2CT_x . Рецепторные слои на подложки наносились с применением методик dip-coating, трафаретной печати и пневматической микроэкструзионной печати. Анализ процессов деструкции $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ в различных спиртах выполняли методами колебательной и электронной спектроскопии. Фазовый состав порошков и покрытий определяли методами рентгенофазового анализа (РФА), КР-спектроскопии, микроструктуру – с помощью растровой электронной (РЭМ), просвечивающей электронной (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), локальные электрофизические свойства – Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) и сканирующей емкостной микроскопии (СЕМ). Химическое состояние поверхности изучали с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). При исследовании термического поведения порошков и трансформации их кристаллической структуры в результате термообработки

использовали синхронный (ТГА/ДСК) термический анализ. Хемосенсорные свойства при детектировании различных аналитов изучали с использованием специализированной установки и газовой ячейки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Воспроизводимые методики синтеза индивидуального ZnO в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ в спиртах (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) без добавления дополнительного гидролизующего агента, а также нанокompозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd и ZnO-Ti₂CT_x с содержанием модифицирующего компонента от 0.5 до 3 % мол.

2. Совокупность данных по установлению влияния условий получения ZnO (природы использованного спирта, температуры и длительности термической обработки) на его фазовый состав, микроструктуру, дисперсность и термическое поведение.

3. Результаты комплексного изучения чувствительности рецепторных слоев полученных индивидуального ZnO и нанокompозитов ZnO-LnO_x (Ln = Ce, Pr, Eu), ZnO-Pt, ZnO-Pd и ZnO-Ti₂CT_x по отношению к широкому кругу газов-аналитов (NO₂, H₂, CH₄, CO, NH₃, бензол, ацетон, этанол), селективности и чувствительности к влажности; сведения о зависимости величины откликов от температуры детектирования и концентрации аналитов.

Степень достоверности результатов и методы исследования.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

Апробация результатов. Основные выводы были представлены на следующих конференциях: XII–XV Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022–2025 гг.), X Всероссийская

конференция Керамика и композиционные материалы (Сыктывкар, 2021 г.)
Седьмая международная конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023» (Москва, 2023 г.).

Личный вклад автора. Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема синтетической экспериментальной работы: проведение синтеза, выделение и очистка полученных веществ, поиск оптимальных методик синтеза, пробоподготовка образцов для их исследования физико-химическими методами, приготовление функциональных чернил для нанесения слоев. Им выполнен литературный обзор, посвященный теме исследования. Автор принимал участие в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формулировании выводов.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы из 197 наименований. Работа изложена на 202 страницах и содержит 88 рисунков, 20 таблиц.

Публикации по теме исследования. По теме диссертации опубликованы 10 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов на отечественных и международных научных конференциях.

Соответствие специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует пп. 1, 4, 5 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки): 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 4) Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

2. Обзор литературы

2.1. Строение и свойства оксида цинка

Кристаллический гексагональный оксид цинка представляет собой прозрачный проводящий оксид и прямозонный полупроводник n -типа с достаточно большой шириной запрещенной зоны (E_g) при 300 К ~ 3.4 эВ [1], что позволяет регистрировать изменение электрофизических свойств в широком диапазоне температур. В литературе природа проводимости оксида цинка однозначно не определена. Как отмечается в [1], n -тип проводимости может являться следствием либо сильного отклонения состава от стехиометрического, в частности, большим избытком по металлу [2], либо присутствием водорода в кристаллической структуре ZnO, который вошел в решетку в процессе синтеза. Авторы [3] объясняют n -тип проводимости тем, что в равновесии количество высвобожденных электронов донорами (Zn_i , V_o) в кристаллической структуре ZnO выше, чем захваченных акцепторами (V_{Zn} , O_i , O_{Zn}), а относительное содержание доноров и акцепторов и определяет полупроводниковые свойства.

Благодаря значительной энергии экситона (~ 60 мэВ) у оксида цинка наблюдается довольно интенсивное ультрафиолетовое излучение уже при комнатной температуре. У недопированного кристаллического оксида цинка наблюдается два пика фотолюминисценции при ~ 378 нм и ~ 562 нм [4,5]. Первый, наиболее интенсивный, относится к ближнему краю поглощения (*от англ. near-band-edge*), где происходит активная рекомбинация свободных экситонов. Второй, менее интенсивный и более пологий, относится к зеленому в видимой области спектра рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар, называемого в литературе уровень дефектов (*от англ. defect level*) [6]. Известно, что наличие полос на длинах волн в видимой области спектра связывают с точечными дефектами структуры ZnO. Полоса фотолюминисценции при ~ 562 нм связана в большей степени с наличием кислородных вакансий. Данный факт косвенно подтверждают авторы публикации [7] путем отжига порошка кристаллического оксида цинка в

избытке кислорода, который приводит к существенному уменьшению интенсивности полосы в видимой области спектра и увеличению максимума ультрафиолетового пика. Поглощение в области ~650 нм, что соответствует красно-оранжевой люминесценции, обычно интерпретируют как поверхностные дислокации или дефекты типа междоузлий цинка.

На данный момент в литературе не найдено полной фазовой диаграммы для системы Zn–O. На рис. 1 приведено (Т–х)-сечение такой диаграммы [7]. Как можно видеть, до 200°C вместе с оксидом цинка (гексагональная сингония, пространственная группа $R\bar{6}_3mc$) сосуществует пероксид цинка ZnO_2 (кубическая сингония, пространственная группа $Pa\bar{3}$). При более высоких температурах стабилен только ZnO [8].

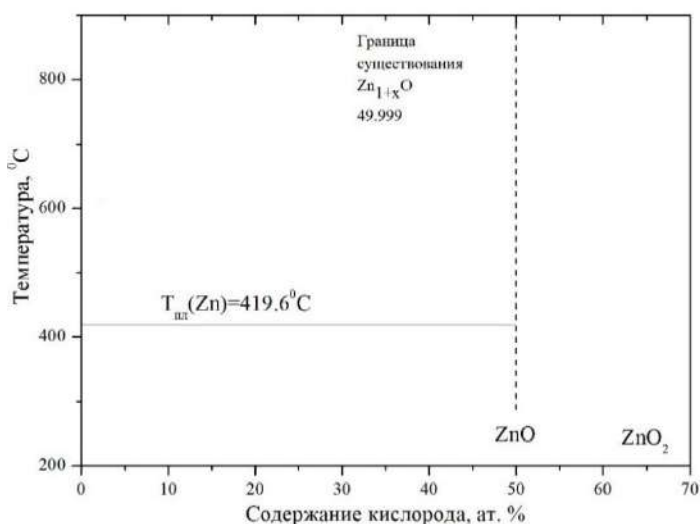


Рис.1. (Т-х)-сечение фазовой диаграммы бинарной системы Zn-O при давлении 0,1 МПа [7,8]

Литературные источники [7,8] для кристаллического оксида цинка указывают следующие температуры плавления $1975 \pm 25^\circ\text{C}$ и $1969 \pm 25^\circ\text{C}$ соответственно. При нагревании в вакууме до 1200–1450 К оксид цинка диссоциирует по следующей реакции:



Параллельно с этой реакцией протекает сублимация при температурах выше 1500 К по следующей схеме [8]:



Кристаллическая структура оксида цинка

Оксид цинка при нормальных условиях преимущественно кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита (гексагональная сингония, голоэдрическая группа $6/m\bar{m}m$, подгруппа $6mm$, пространственная группа симметрии $R\bar{6}_3mc$). На рис. 2 изображена гексагональная кристаллическая решетка оксида цинка в двух разных проекциях, взятых из [1].

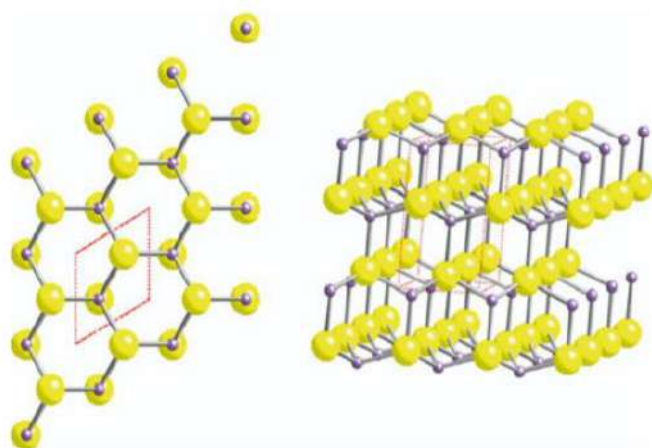


Рис.2. Две проекции кристаллической структуры гексагонального оксида цинка. Слева: проекция по оси c на плоскости с концевыми кислородными концами ($00\bar{1}$). Справа: проекция перпендикулярно оси c . Желтые сферы – кислород, серые – цинк. Элементарная ячейка показана красными пунктирными линиями

В гексагональной элементарной ячейке оксида цинка, содержащей две формульные единицы ZnO , атомы цинка тетраэдрически окружены атомами кислорода. Расстояния $Zn-O$ в c -направлении немного короче ($d_{Zn-O} = 0.196$ нм [1]), чем расстояния до трех других атомов кислорода ($d_{Zn-O} = 0.198$ нм [1]). Перпендикулярно оси c элементарная ячейка состоит из двойных слоев, состоящих из плоскостей атомов цинка и кислорода, соответственно. Из четырех связей каждого атома три реализуются в таком двойном слое, т.е. эти двойные слои можно рассматривать как структурные блоки решетки вюрцита. Такая почти идеальная тетраэдрическая координация индуцирует полярную симметрию в кристалле оксиде цинка [9], что приводит к уникальным физико-химическим свойствам ZnO , таким как наличие пьезоэлектрических свойств, высокая эффективность легирования, сильно анизотропное травление. Например, авторы [10] экспериментально установили, что грань ($00\bar{1}$), состоящая только из атомов кислорода, сильно

травится даже в очень разбавленных кислотах, таких как HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , в то время как грань (001) , которая представлена только цинковыми концевыми группами, довольно устойчива к действию этих кислот.

На рис. 3 продемонстрирована еще одна важная характеристика ZnO – полярные поверхности. Благодаря нецентросимметричной кристаллической структуре оксида цинка, противоположно заряженные ионы создают положительно заряженные поверхности Zn^{2+} $[0001]$ и отрицательно заряженные O^{2-} $[000\bar{1}]$, что приводит к нормальному дипольному моменту и спонтанной поляризации вдоль оси c , а также к дисперсии поверхностной энергии. Две наиболее часто наблюдаемые грани для ZnO – это $(\bar{2}\bar{1}10)$ и $(0\bar{1}10)$, которые являются неполярными поверхностями и имеют более низкую энергию, чем грани (0001) [11,12].

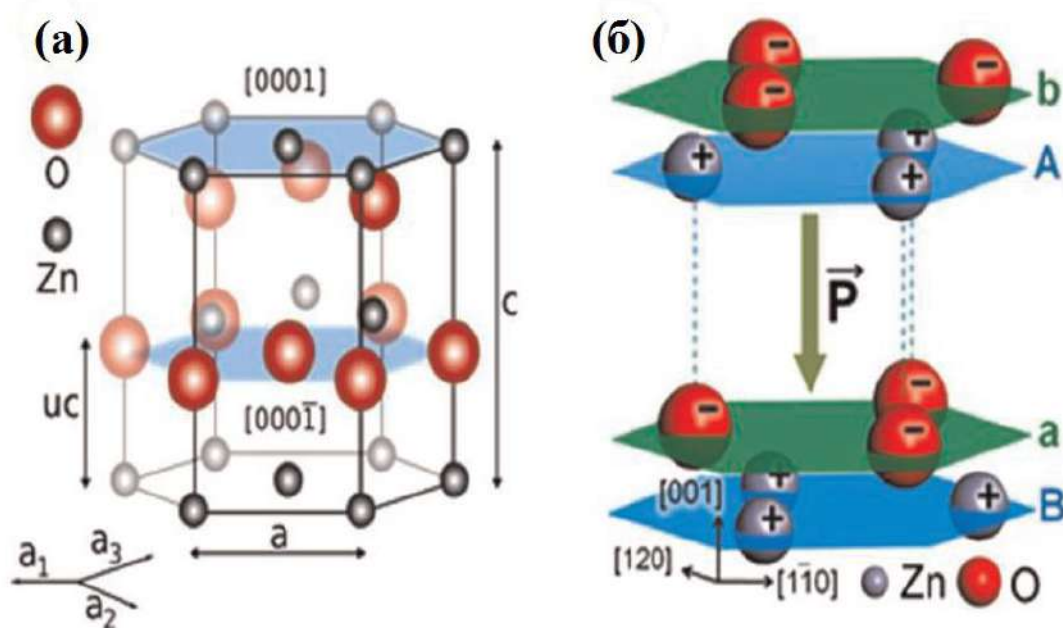


Рис.3. Кристаллическая структура гексагонального ZnO (а), наглядное изображение чередующихся слоев положительных и отрицательных ионов в структуре ZnO , а также вектор поляризации $\vec{P}$ (б)

Согласно классификации Tasker [13], изображенной на рис. 4, c -ось относится к III типу и является полярной, демонстрируя как ненулевой заряд, так и ненулевой дипольный момент в элементарной ячейке.

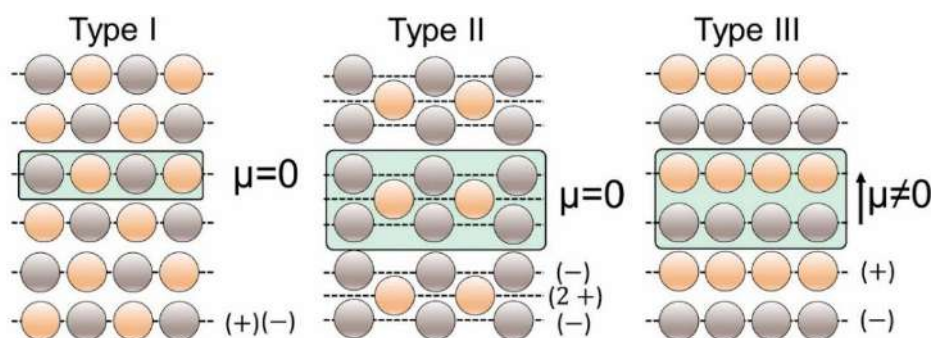


Рис.4. Поверхности I, II и III типа по классификации Tasker [13]

Напротив, направление $[1\bar{1}00]$ (то есть m -ось) относится к I типу и неполярно, имеет нулевой заряд и нулевой дипольный момент. Следовательно, ZnO с гексагональным основанием имеет одну полярную верхнюю грань в c -плоскости и шесть неполярных боковых сторон в m -плоскости. Стоит отметить, что направления $[0001]$ (т.е. $+c$) и $[000\bar{1}]$ (т.е. $-c$) неэквивалентны и должны различаться, как показано на рис. 5. В литературе принято, если вектор связи катион-анион, коллинеарный оси c , начинается от атома цинка к атому кислорода, направление $[0001]$ называется Zn-полярным. Напротив, когда тот же вектор начинается от атома кислорода к атому цинка, направление $[000\bar{1}]$ называется O-полярным.

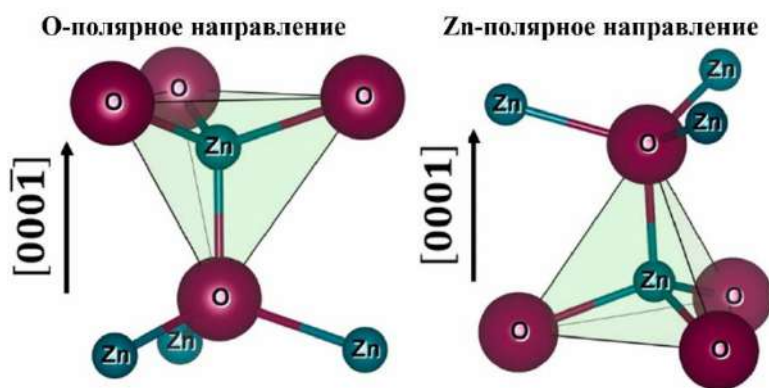


Рис.5. Вид сбоку на O- и Zn-полярные грани с координационным тетраэдром с центром на атоме Zn [14]

В основном в литературных источниках значения параметра кристаллической решетки a варьируются от 3.2475 до 3.2501 Å, параметра c – от 5.2042 до 5.2075 Å, а соотношение c/a от 1.593 до 1.6035 [15]. Данное соотношение несколько отклоняется от идеального значения для гексагональной структуры вюрцита $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Оно часто объясняется устойчивостью получаемой слегка искаженной кристаллической структуры и/или изменением степени ионности связи, что вполне оправданно,

так как для тетраэдрического окружения характерно ковалентное связывание атомов. Спектроскопические и термохимические исследования [16] показывают, что степень ковалентности связи составляет от 40 до 50%.

Помимо гексагональной кристаллической решетки оксид цинка может образовывать еще две известные структуры (рис. 6):

1) *структура сфалерита*, или *цинковой обманки* с пространственной группой симметрии $F\bar{4}3m$ (кубическая сингония, голоэдрическая группа $m\bar{3}m$, подгруппа $\bar{4}3m$), что соответствует тетраэдрическому окружению, и координационные числа атомов цинка и кислорода равны 4. Данная фаза оксида цинка является метастабильной и монокристаллы с такой структурой оксида не получены, но созданы пленки на подложках с кубической структурой [17];

2) *структура хлорида натрия* с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$ (кубическая сингония, голоэдрическая группа $m\bar{3}m$, подгруппа $m\bar{3}$), которая соответствует октаэдрическому окружению, и координационные числа атомов цинка и кислорода равны 6. Данная фаза получена при высоких давлениях ~ 9 ГПа и температуре 300К [18].

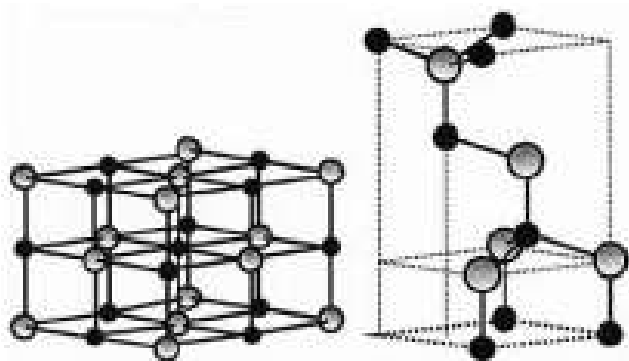


Рис.6. Дополнительные кристаллические структуры ZnO: слева – кубическая структура хлорида натрия; справа – кубическая структура цинковой обманки; атомы Zn представлены серыми сферами, атомы O – черными [18]

Учитывая метастабильность и нестабильность фаз оксида цинка со структурами сфалерита и каменной соли при нормальных условиях, в дальнейшем изложении будет упоминаться ZnO только с гексагональной кристаллической структурой типа вюрцит, если не оговорено иное.

2.2. Синтез оксида цинка с использованием ацетилацетоната цинка

Свойства оксида цинка в значительной степени зависят от морфологии, дисперсности, выбранного метода синтеза и от используемых прекурсоров для его получения. Преимущественно, в качестве прекурсоров для синтеза нанокристаллического оксида цинка используют хлориды, нитраты и ацетаты цинка. Синтез же из гидрата ацетилацетоната цинка в литературе встречается намного реже, например, в сольвотермальном процессе, золь-гель технике, при химическом осаждении из газовой фазы и термическом разложении.

Одним из наиболее распространенных является сольвотермальный (гидротермальный) метод, который представляет собой проведение синтеза в автоклавах при повышенных температурах и давлениях, используя воду (гидротермальный) или органические растворители (сольвотермальный) в качестве реакционной среды. Преимуществом этих методов является возможность получения хорошо кристаллизованного ZnO при относительно низких температурах. Температура, давление, время реакции и состав растворителя являются ключевыми параметрами, определяющими размер, форму и кристаллическую структуру получаемых наночастиц. Так, например, авторы [19] представили результаты гидротермального синтеза частиц оксида цинка из моногидрата ацетилацетоната цинка в «чистом» водном растворе и в водном растворе NaOH при температуре 90°C. Показано, что в водном растворе без щелочи нуклеация ZnO протекает преимущественно через взаимодействие малых мономеров, в то время как в присутствии щелочи ключевую роль играют тетрамеры. Установлено, что формирование как нано-, так и микроструктуры ZnO определяется водородными связями, энергия которых различна в «чистом» водном растворе и водном растворе NaOH. Установлено, что частицы ZnO, синтезированные в «чистом» водном растворе, демонстрируют наивысшую фотокаталитическую активность, что обусловлено повышенным содержанием кислородных вакансий. В работе [20] сообщается об успешном синтезе высокоупорядоченных, вертикально ориентированных наностержней ZnO методом гидротермального синтеза с

использованием ацетилацетоната цинка и гексаметиленetetрамина на подложке SiO_2/Si , покрытой слоем ZnO . После двухчасовой выдержки получены однородные и плотные агрегаты оксида цинка со средней длиной 1.6 мкм и средним диаметром 40 нм, шириной запрещенной зоны 3.35 эВ, а также высоким содержанием кислородных вакансий. Учитывая высокую степень кристалличности, упорядоченный рост и низкое удельное электрическое сопротивление, авторы предположили, что синтезированные данным методом наночастицы оксида цинка могут быть использованы в качестве сенсорного элемента. Группа исследователей под руководством Željka Petrović [21] использовали гидротермальный метод для получения наностержней оксида цинка из ацетилацетоната цинка, гидролизованного в 40 мл дважды дистиллированной H_2O . Автоклав выдерживали в печи при 160°C в течение 1-8 ч. Авторами отмечено, что в некоторых случаях растущий кристалл заостряется на конце. Данный эффект объяснен адсорбцией растворенных веществ (например, $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7^-$ -групп) на плоскостях, параллельных c -оси ZnO , что затрудняет диффузию цинксодержащего материала. Кроме этого, на ИК-спектрах исследованных образцов обнаружены поглощения повышенной интенсивности, характерные для $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7^-$ -групп, с увеличением времени термообработки. Синтез гексагональных стержней оксида цинка, организованных в соцветия, с использованием ацетилацетоната цинка, воды и гидрата аммиака предложили авторы [22]. Синтез проводили в автоклаве при температуре 160°C в течение 2, 4 и 24 ч. По данным РФА, синтезированные частицы состояли из нанокристаллитов, которые не показали значительной преимущественной ориентации. Установлено, что в спектрах фотолюминесценции присутствует большое количество поглощений в области синего излучения, что связано с внутренними поверхностными и приповерхностными дефектами частиц ZnO . Показано, что данные поглощения исчезали в спектрах фотолюминесценции, при диспергировании порошков ZnO в абсолютном этаноле. Данный эффект

авторы объяснили «залечиванием» поверхностей ZnO этанолом, который нивелировал влияние поверхностных дефектов.

Альтернативным методом получения нанокристаллического оксида цинка является термическое разложение (пиролиз). Этот метод основан на разложении $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ при повышенных температурах в контролируемой атмосфере с использованием специально оборудованной печи. Ярким примером получения оксида цинка в виде тонких пленок методом распылительного пиролиза прекурсора ацетилацетоната цинка является работа научной группы из Мексики [23]. Полученные наноразмерные образцы оксида цинка имели средний размер кристаллитов 21-30 нм, а морфология представлена в виде наношипов. Полученные образцы продемонстрировали удовлетворительную фотокаталитическую активность при разложении красителя индигокармина. Другим примером пиролиза является работа [24], в которой сообщили о осаждении с помощью ультразвуковой спрей-пиролизной техники тонких пленок оксида цинка, используя в качестве прекурсора ацетилацетоната цинка, а также метанол, уксусную кислоту и воду. Все полученные пленки продемонстрировали четко выраженную гексагональную вюрцитную структуру с преимущественной ориентацией вдоль оси *c*. Обнаружены различные геометрические формы, переходящие от гексагональных пластинок к розоподобным или пирамидальным зернам. Полученные образцы тонких пленок ZnO, осажденных при 375°, показали наибольшую величину разложения метиленового синего (~99%). Авторы [25] также вырастили тонкие пленки оксида цинка с использованием техники ультразвукового спрей-пиролиза при 450°C в течение 12 мин, используя в качестве прекурсора ацетилацетоната цинка, а также деионизированную воду и метанол. Исследовано влияние содержания воды в распыляемом растворе на структурные и морфологические свойства. Установлено, что увеличение воды в исходной смеси повышает кристалличность пленок и приводит к получению прямоугольных, а затем гексагональных агрегатов.

Другим методом синтеза ZnO из $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ является золь-гель метод. Этот метод основан на гидролизе и поликонденсации прекурсора в растворе, с последующей термической обработкой (отжигом) для получения кристаллического ZnO. Так, в работе исследователей из Италии и Мексики [26] наночастицы ZnO получены золь-гель методом с использованием раствора ацетилацетоната цинка, который доводили до $\text{pH}=9$ с помощью гидроксида аммония, с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C . Полученные гексагональные стержнеобразные структуры оксида цинка (диаметром около 50 нм) имели удельную площадь поверхности $5 \text{ м}^2/\text{г}$ и продемонстрировали удовлетворительные результаты на фотокаталитическую активность разложения фенола. Авторы [27] получали оксид цинка с более высоким значением удельной площади поверхности ($10 \text{ м}^2/\text{г}$), используя этанольный раствор ацетилацетоната цинка, доведенного до $\text{pH}=3$ соляной кислотой с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C . Исследование морфологии и размеров наноматериалов методом электронной микроскопии показало образование наностержней ZnO с размерами от 50 нм до 300 нм.

В настоящее время активно развивающимися методами формирования тонких пленок оксида цинка является осаждение из паровой фазы и, как частный случай, атомно-слоевое осаждение, основанные на последовательной подаче газообразных прекурсоров на нагретую подложку в специальной печи. В качестве классического примера можно привести работу авторов [28], в которой исследовали осаждение ZnO на мезопористый ZrO_2 , используя $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ и синтетический воздух при температурах $160\text{-}240^\circ\text{C}$. Установлено, что после первого цикла около трети поверхности покрывается наночастицами оксида цинка. В последующих циклах уже нанесенный ZnO выступает в качестве центров нуклеации для дальнейшего роста. Кроме этого показано, что формирование оксида цинка происходит вследствие взаимодействия ацетилацетоната цинка с ZrO_2 за счет обмена лигандами с поверхностными OH-группами. В работе немецкой научной группы [29] с

помощью химического осаждения из паровой фазы нанесли тонкие пленки оксида цинка на кремниевые подложки, используя ацетилацетонат цинка, при различных температурах. Показано, что поликристаллический оксид цинка выращивается при температурах осаждения $>340^{\circ}\text{C}$, а при температурах выше 550°C наночастицы дополнительно имеют ориентацию по оси c . Методом РЭМ показано, что при атмосферном давлении и более низкой температуре ($\sim 497^{\circ}\text{C}$) осаждение пленки происходит однородно по всей трубчатой печи, в то время как при более высокой температуре наблюдается неоднородный рост пленки и образование частиц.

Резюмируя можно отметить, что общим для большинства описанных методов синтеза, будь то золь-гель, гидротермальный синтез или золь-гель, является необходимость добавления гидролизующего агента для инициирования процесса формирования ZnO , а для таких методов как осаждение из паровой фазы и термическое разложение требуется сложное аппаратное обеспечение и высокое энергопотребление (снижающее энергоэффективность процесса). В качестве гидролизующих агентов обычно используются вода, гидрат аммиака, щёлочи и другие соединения, способствующие гидролизу $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ и последующей конденсацией с образованием структуры нанокристаллического оксида цинка. Контроль параметров гидролиза, таких как pH и скорость добавления гидролизующего агента, играет ключевую роль в определении конечных свойств наноструктур ZnO .

2.2. Оксид цинка в химической газовой сенсорике

Оксид цинка как полупроводниковый материал нашел очень широкое применение в химической газовой сенсорике в связи с тем, что в последние десятилетия все чаще поднимается вопрос об обнаружении и контроле вредных веществ в окружающей среде, особенно в атмосфере. Химические газовые датчики были одними из первых устройств, представленными на рынке техносферной безопасности [30]. На сегодняшний день в устройствах контроля за содержанием газов в окружающей атмосфере используются

разные типы физических и химических сенсоров. Физические и часть химических газовых сенсоров отличаются массивным размером, что значительно ограничивает их мобильность, возможность встраивания в электронику. Одним из наиболее универсальных и удобных в эксплуатации типов сенсоров является класс хеморезистивных устройств, в которых в качестве рецепторного слоя используются различные полупроводниковые наноматериалы, а отклик достигается при протекании обратимых химических реакций на поверхности вещества, вызывающие изменения электропроводности.

За последние десятилетия было разработано большое количество газовых датчиков, основанных на различных чувствительных материалах и методах детектирования. Авторы [31] классифицировали газовые датчики на электрохимические, теплопроводные, поглощающие излучение в инфракрасной области спектра, парамагнитные, твердоэлектролитные и металлооксидные полупроводниковые датчики. Такие материалы, как полупроводниковые оксиды металлов, углеродные нанотрубки и полимеры, способны детектировать газы на основе изменения электрических свойств.

Оценку эффективности газовых сенсоров принято давать по различным параметрам, таким как *чувствительность*, *селективность*, *время отклика*, *обратимость* или *время восстановления*, *стоимость изготовления* и *стабильность* [32]. Под *чувствительностью* понимают наименьшую объемную концентрацию газа-аналита, которую датчик может зафиксировать. Обычно ее выражают как R_a/R_g для газов-восстановителей и R_g/R_a для газов-окислителей (R_a – сопротивление газового датчика в эталонном газе, обычно в воздухе, R_g – сопротивление датчика в смеси, содержащей газ-аналит). Для низкотемпературных рецепторных слоев, характеризующихся низкими откликами, данный параметр рассчитывается как $\Delta R/R_a$. *Параметр чувствительности* определяется как степень увеличения отклика по мере увеличения концентрации газа-аналита, которую можно определить по наклону калибровочной кривой датчика. *Селективность* – это способность

газовых датчиков обнаруживать определенный газ в смеси газов, определяющихся соотношением величин откликов. *Время отклика* (t_{90}) – это время, при котором отклик достигает 90% от максимального значения при заданной концентрации аналита. *Обратимость* – это способность электросопротивления вернуться к базовому значению при концентрации газа-аналита равной нулю. *Время восстановления* – это время, необходимое датчику для возвращения сопротивления к исходному значению после уменьшения концентрации детектируемого газа до нуля. *Стабильность* – это способность газового датчика воспроизводить результаты в течение определенного периода времени [33]. Исходя из выше сказанного, можно заключить, что идеальный датчик должен обладать высокой чувствительностью, селективностью и стабильностью, малым временем отклика и восстановления, а также низкой стоимостью изготовления. Все эти параметры в значительной степени зависят от морфологии, дисперсности и наличия допантов в рецепторных материалах – полупроводниковых оксидах. Одним из наиболее интересных, эффективных и доступных является оксид цинка, который имеет богатое геометрическое разнообразие наночастиц и перспективные физико-химические свойства для данной области.

Оксид цинка является широко изученным рецепторным материалом для хеморезистивных газовых сенсоров и его механизм детектирования является классическим для полупроводников *n*-типа (табл.1).

Таблица 1.

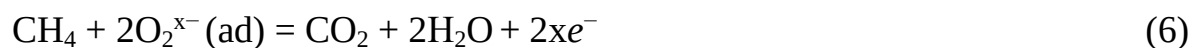
Сенсорный отклик материалов *n*-типа и *p*-типа на воздействие восстановительных и окислительных газов

<i>Поведение сенсорного сигнала</i>	<i>Материал n-типа</i>	<i>Материал p-типа</i>	<i>Примеры газов</i>
Газ-восстановитель	Сопротивление снижается	Сопротивление увеличивается	H ₂ , H ₂ S, CO, CH ₄
Газ-окислитель	Сопротивление увеличивается	Сопротивление снижается	O ₂ , O ₃ , NO _x , SO ₂
Доминирующий носитель заряда	Электроны (e^-)	Дырки (h^+)	-

В воздушной среде происходит адсорбция молекул кислорода воздуха на поверхности полупроводника, что приводит к изменению электрического сопротивления материала. Электроны из зоны проводимости восстанавливают O_2 до ионсорбированной формы. Обобщенное уравнение можно выразить следующим образом [34]:



В зависимости от рабочей температуры возможно образование следующих ионсорбированных форм: O_2^- (до 150-200°C), O^- (250–300°C) и O^{2-} (более 350°C) [35]. Наличие таких ионов на поверхности полупроводника *n*-типа, каким и является ZnO, способствует образованию электронной структуры по типу ядро-оболочка, которая контактирует с газом: оболочка – резистивно-обедненный электронами слой (EDL) (*от англ.* electron depletion layer) [34], образованный в результате расходования электронов для восстановления O_2 в соответствии с реакцией (3). При напуске газов-аналитов происходит окислительно-восстановительная реакция на поверхности полупроводника между ионсорбированными формами кислорода (O^{2-} , O^- и O_2^-) и газом. В случае газа-восстановителя, например, H_2 , CO, CH_4 , молекулы газа будут окисляться, а в случае газа-окислителя, например, NO_2 – восстанавливаться. Обобщенные поверхностные процессы можно выразить следующими уравнениями (4-7):



Электроны, которые выделяются в результате протекания реакций (4-7), поступают или расходуются в/из зоны проводимости, что приводит к изменению электрического сопротивления и позволяет зафиксировать резистивный отклик.

Пленки оксида цинка чувствительны по отношению ко многим газам, представляющим технический и экологический интересы, таким как углеводороды [36], водород [37,38], кислород [39,40], пары воды [41], диоксид азота [38], монооксид углерода [42], летучие органические соединения [43,44] и многие другие.

В работе [45] авторы гидротермальным методом синтезировали два пористых нанолита оксида цинка с различными открытыми гранями, из которых доминирующими были (0001) и (10 $\bar{1}$ 0). Для сенсорных измерений паста на основе порошков ZnO, смешанных с терпинеолом, была нанесена на керамическую подложку с электродами из золота, а затем прокалена при 500°C на воздухе. Согласно результатам, лучшая чувствительность на этанол ($R_a/R_g = 83.6$ (400°C) на 10 ppm) получена для нанолитов с открытыми гранями (0001), что согласуется с другими литературными данными [46]. Авторы [46] экспериментально доказали также с помощью фотолюминесцентного анализа наличие большого количества кислородных вакансий и ненасыщенных связей, что соответствует наночастицам ZnO открытым граням (0001) кристалла. Это способствует большей адсорбции молекул газа на поверхности материала и приводит к увеличению резистивного отклика.

Исследователи в работе [47] сообщили о синтезе кристаллических наночешуек, выращенных на кремниевой подложке с использованием процесса химического осаждения из паровой фазы (CVD от *англ.* chemical vapor deposition). Датчик газа, изготовленный путем нанесения пасты синтезированного оксида цинка на платиновые электроды, продемонстрировал хорошую чувствительность и быстрый отклик на этанол ($R_a/R_g = 7.8$ (400°C) на 300 ppm).

Fan и Jia [48] с помощью гидротермального синтеза в присутствии бромида цетилтриметиламмония и 1,2-пропандиола синтезировали наночастицы ZnO, которые организованы в наноцветия. Паста на основе синтезированного ZnO была нанесена на датчик из оксида алюминия с парой

электродов из золота. Эксперименты по детектированию газа показали способность выборочно определять ацетон с хорошей чувствительностью ($R_a/R_g = 31$ на 50 ppm ацетона при рабочей температуре 360°C).

В работе [49] Wen et al. разработали простой способ приготовления крупных пористых чешуек ZnO путем безтемплатного горения ксерогеля, полученного на основе смеси нитрата цинка, глицина и дистиллированной воды, с последующим прокаливанием на воздухе при 500°C. Полученный порошок, состоящий из пористых нанохлопьев ZnO, смешивали с деионизованной водой и наносили на внешнюю поверхность специального датчика из оксида алюминия с двумя золотыми электродами. Газочувствительные измерения продемонстрировали хорошую чувствительность к парам ацетона при повышенной температуре ($R_a/R_g = 22.2$ (485°C) на 100 ppm). Авторы связывают высокую чувствительность с пористой структурой, которая облегчает диффузию и обеспечивает множество транспортных каналов и активных центров для целевого газа.

Zhang и др. в своей работе [50] продемонстрировали интересный метод получения дисперсных монокристаллических наноллистов ZnO. Сонохимическим методом при комнатной температуре с использованием в качестве прекурсора гидрат нитрата цинка без какого-либо поверхностно-активного вещества, катализатора или темплата синтезированы наностержни. Затем путем химического травления наностержней ZnO в щелочном 1.5 М растворе NaOH в течение 24 ч получены наноллисты. Пасту такого порошка ZnO, смешанного с этилцеллюлозой и терпинеолом, наносили на подложку капельным методом. Авторы зафиксировали хорошую способность наноллистов ZnO определять содержание формальдегида и ацетальдегида на уровне 1 ppm при оптимальной рабочей температуре 220°C ($R_a/R_g = 3.2$).

Kaneti и др. [51] предложили синтез нанохлопьев ZnO с помощью низкотемпературного гидротермального синтеза при 150°C. В качестве реагентов исследователи использовали безводный хлорид цинка и гидроксид

натрия, а также ПАВ – бромид цетилтетраэтиламмониям (СТАВ). Нанохлопья ZnO смешивали с органическим связующим поливинилиденфторидом и наносили на керамическую подложку с золотыми электродами, а затем прокаливали на воздухе при 450°C. В результате изучения газочувствительных свойств синтезированных наночастиц ZnO установлено, что датчик обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к *n*-бутанолу ($R_a/R_g = 54.4$ (330°C) на 100 ppm).

Авторы [52] с помощью гидротермального метода с использованием нитрата цинка с избытком раствора гидроксида натрия при температуре близкой к комнатной, синтезировали наноструктуры ZnO, имеющие вид соцветий, которые организованы из 2D-нанолистов. Полученные наноструктуры ZnO наносили на поверхность подложки из оксида алюминия с парой золотых электродов. Сенсорные измерения демонстрируют высокую чувствительность, быстрый отклик и восстановление к *n*-бутанолу при температуре детектирования 320°C ($R_a/R_g = 24.1$ на 100 ppm).

Jing и Zhan [53] с помощью микроволнового синтеза из гидроцинкита $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ с последующим прокаливанием при 400°C на воздухе получили нанопластинки ZnO. Синтезированные наночастицы ZnO смешивали с водой и затем наносили на подложку из оксида алюминия. Авторы сообщают о хорошей чувствительности полученного сенсорного материала к хлорбензолу при относительно невысокой температуре 200°C ($R_a/R_g = 6.9$ на 100 ppm). Кроме того, тот же материал показал отличную чувствительность к этанолу в том же диапазоне концентраций, но при более высокой температуре 380°C ($R_a/R_g = 8.9$ на 100 ppm).

В исследовании [54] авторы синтезировали ZnO путем растворения цинковой пудры в растворе щавелевой кислоты и дальнейшем термическом разложении. Кроме этого, авторы регулировали концентрации кислородных вакансий путем настройки скорости нагрева без химического легирования, что улучшает производительность детектирования. Полученные образцы ZnO состояли из множества наночастиц диаметром 40-100 нм, что подтверждается

результатами РЭМ. Изготовленный сенсор показал очень высокий газовый отклик при низкой температуре детектирования 120°C ($R_a/R_g = 328$) на 5 ppm 3-гидрокси-2-бутанона, который является биомаркером рака легких. Датчик продемонстрировал низкий предел обнаружения равный, 0.001 ppm, имел отличную стабильность и селективность, а также хороший линейный отклик. Датчик ZnO, полученный при скорости нагрева 10°/мин и имеющий наибольшее количество кислородных вакансий, продемонстрировал лучшие характеристики детектирования по сравнению с образцом, синтезированным при скорости нагрева 1°/мин. Данный эффект авторы связали с влиянием количества кислородных вакансий, которые способствуют более активной адсорбции активных форм кислорода, участвующих в реакциях на поверхности сенсорного элемента.

Исследователи из Китая в своем исследовании [55] также показали важность оценки числа кислородных вакансий, которые напрямую влияют на газочувствительные свойства покрытий, особенно при детектировании аналитов, состоящих в гомологическом ряду одноатомных спиртов. Для этого ZnO синтезировали с помощью гидротермального метода: прекурсор (шестиводный нитрат цинка) был смешан с мочевиной и лаурилсульфатом натрия и подвергался термической обработке при 150°C в течение 6 ч. Выделенный твердый продукт был разделен на три части и прокален при температурах 500°C, 600°C и 700°C соответственно. Отклик при повышенных температурах (220-410°C) полученного сенсорного элемента на основе синтезированных порошков ZnO на 100 ppm этилового спирта, *n*-пропилового спирта, изопропилового спирта и *n*-бутилового спирта показал, что чем выше содержание кислородных вакансий, тем более активными становятся участки сорбции, что приводит к более выраженной реакции на целевой газ. Рецепторный слой ZnO, полученный при температуре 600°C, имел самый высокий процент кислородных вакансий (по данным РФЭС) и продемонстрировал более высокий ($R_a/R_g = \sim 60$) и быстрый отклик (~ 30 с) при

220°C на все использованные газы-аналиты. Точность распознавания газов-гомологов спирта данным покрытием ZnO составило 99.33 %.

Tonezzer и др. [56] выращивали 1D-нанопровода ZnO и 2D-нанолисты на кремниевой подложке методом CVD. Авторы исследовали чувствительность полученных датчиков к сжиженному углеводородному газу и показали, что нанопровода демонстрируют несколько лучший отклик при рабочей температуре 250°C в сравнении с нанолистами ZnO: для 1D-нанопроводов $R_a/R_g = 1.5$ на 500 ppm, а для 2D-нанолистов – ~ 1 .

Xiao и др. [57] получили нанолисты ZnO методом электроосаждения ультратонких слоев из водного раствора нитрата цинка на кремниевой подложке. Авторы установили оптимальную рабочую температуру 180°C для высокой чувствительности при детектировании диоксида азота ($R_g/R_a = 3.6$ на 10 ppm). Причину высокой чувствительности авторы исследования объяснили большим количеством кислородных вакансий на открытых поверхностях (100), которые являются активными центрами адсорбции NO₂.

В [58] авторы получили наночастицы ZnO путем добавления аммиака и поливинилпирролидона (от 0 до 5.2 г) к раствору шестиводного нитрата цинка в этаноле с последующим прокаливанием в муфельной печи при 500°C. В отсутствие поливинилпирролидона образовывались гексагональные пирамидальные агрегированные частицы ZnO с размером от 240 до 540 нм. Добавление поливинилпирролидона способствовало уменьшению размера частиц ZnO, причем ZnO имел наиболее равномерное распределение частиц размером от 35 до 52 нм и демонстрировал высокую пористость (до 21.2 м²/г). Датчик на основе полученных порошков продемонстрировал достаточно высокую чувствительность к стандартному морфиновому препарату в концентрации 100 ppm на фоне 100 ppm метанола при оптимальной рабочей температуре 250°C. Показана также линейная зависимость в диапазоне 1–200 ppm морфина и долгосрочная стабильность сигнала на протяжении 30 дней. Высокую эффективность полученного датчика авторы связывают с повышенным содержанием кислородных вакансий.

Авторы статьи [59] с помощью гидротермального метода синтезировали 3D-наноструктуры ZnO, напоминающие соцветия и стебли травы, которые собраны из самоорганизующихся наноллистов с открытыми гранями кристалла (0001). Газочувствительные слои изготовлены путем осаждения наноструктур ZnO на золотые встречно-штыревые электроды на подложках из диоксида кремния с помощью центрифугирования. Авторами показано, что наноструктуры в виде соцветий при температуре 200°C проявляют более высокую чувствительность к диоксиду азота ($R_g/R_a = 75$ на 10 ppm) в сравнении с наноструктурами, внешне напоминающими стебли травы ($R_g/R_a = 20$ на 10 ppm). Хорошую газочувствительность наноструктур ZnO в виде цветка авторами объяснена более высоким содержанием кислородных вакансий и сохранением морфологии при нанесении покрытий, что обеспечивает большую поверхность для адсорбции газа-аналита.

J. Liu и др. [60] сообщают о синтезе 2D-наноллистов ZnO с высокопористой структурой вследствие отжига на воздухе при 600°C прекурсора $ZnS(En)_{0.5}$ (En = этилендиамин), синтезированного сольвотермальным методом. Полученные наноструктуры ZnO суспензировались в этаноле и наносились на поверхность подложки из оксида алюминия с золотыми электродами. Рецепторный слой продемонстрировал отклик на 50 ppm аммиака $R_a/R_g = 2.6$ при рабочей температуре 250°C. Авторы связывают такой отклик с тем, что мезопористая структура обеспечивает быструю диффузию молекул газа, что приводит к высоким скоростям адсорбции и десорбции газа.

Группа американских ученых под руководством профессора С. Zhou [61] вырастили из газовой фазы на сапфире вертикально ориентированное нанопроволоки оксида цинка, на основе которых был изготовлен датчик на ~60 ppb тротила (тринитротолуола), работоспособных при комнатной температуре. Данный показатель один из самых низких пределов обнаружения, о котором сообщалось на момент написания обзора на основе металлооксидных полупроводников. Исследователи с применением масс-

спектрометра положительных ионов изучили механизм детектирования и показали, что NO (характерный продукт разложения тринитротолуола из-за фотолиза, происходящего в экспериментальных условиях [62]) может реагировать с ионами адсорбированного на поверхности ZnO кислорода, превращаясь в NO₂, и, таким образом, вызывать повышение сопротивления, а, значит, и формирование сенсорного сигнала.

И наконец, в работе [63] для синтеза нанолитов оксида цинка прекурсор Zn(NO)₃·6H₂O растворяли в смеси этанола и воды (1:2) и перемешивали до получения однородного раствора. Раствор помещали в автоклав при температуре 180°C на 24 ч, после чего осадок собирали, промывали и высушивали при 80°C до постоянной массы, а затем отжигали при 550°C в атмосфере аргона, что привело к получению пористых наноструктур ZnO. Исследовалась газочувствительность полученного пористого ZnO по отношению к 2 ppm NO₂ при различных температурах (50-250°C). Оптимальной температурой для сенсора была выбрана температура 200°C, при которой он продемонстрировал высокую стабильность, высокий отклик ($R_g/R_a = 11.57$) и разумную селективность (отклик на другие газы (NH₃, C₂H₅OH, C₇H₈ и H₂) не превысил 1.2) даже в присутствии молекул воды. Повышенный отклик газового сенсора авторы связали с высокой площадью поверхности, образовавшейся в результате формирования наноразмерных пор, наличия гомопереходов ZnO/ZnO и структурных дефектов.

Сводные данные по хеморезистивным свойствам покрытий оксида цинка на основе обсужденной литературы приведены в табл.2.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что многие из двумерных наноструктур ZnO демонстрируют превосходную чувствительность при относительно низких температурах детектирования, но при сильном взаимодействии между молекулами газа и материала (а такое возможно, например, при высоких концентрациях целевого газа или специфического связывания аналита с поверхностью образца) наблюдаются долгое или неполное восстановление базовой линии.

Таблица 2.

Суммарная таблица по хеморезистивным свойствам покрытий ZnO на основе
литературных данных

Метод синтеза	Форма и дисперсность частиц ZnO	Аналит	Концентрация, ppm	Температура детектирования, °C	Отклик, R/R_a R_a/R^*	Ссылка
Гидротермальный	наноленты, 10-40 нм	этанол	10	400	83.6	[45]
Химическое осаждение из паровой фазы	наночешуйки <200 нм	этанол	300	400	7.8	[47]
Гидротермальный	наносоцветия 10-20 нм	ацетон	50	360	31	[48]
Безтемплатное горение ксерогеля	пористые чешуйки 30 нм	ацетон	100	485	22.2	[49]
Сонохимический	наноленты 200-400 нм	формальдегид	1	220	3.2	[50]
Гидротермальный	нанохлопы 200-400 нм	<i>n</i> -бутанол	100	330	54.4	[51]
Гидротермальный	наносоцветия 200-600 нм	<i>n</i> -бутанол	100	320	24.1	[52]
Микроволновый	нанопластины 2-50 нм	этанол	100	380	8.9	[53]
Термическое разложение	наноленты 40-100 нм	3-гидрокси-2-бутанол	5	120	328	[54]
Гидротермальный	пористые пластины >1 мкм	<i>n</i> -пропанол	100	380	~60	[55]
Химическое осаждение из газовой фазы	наноленты 70-360 нм	нефтяной газ	500	250	1.5	[56]
Электроосаждение	наноленты 325 нм	NO ₂	10	180	3.6*	[57]
Сольвотермальный	Гексагональные пирамидальные частицы 35-52 нм	морфин	100	250	6	[58]
Гидротермальный	Наносоцветия, 5-20 мкм	NO ₂	10	200	75*	[59]
Сольвотермальный	наноленты 500-800 нм	NH ₃	50	250	2.6	[60]
Пар-твердое тело	Нанопроволоки, 50 нм-10 мкм	Тринитротолуол	60 ppb	~25	~20	[61]
Сольвотермальный	наноленты, ~1 мкм	NO ₂	2	200	11.57*	[63]

В большинстве исследований проблема неизбирательности в совокупности со значительным ухудшением чувствительности в присутствии влаги при детектировании газа хеморезистивными сенсорами на основе полупроводниковых оксидов является одной из главных в данной отрасли.

2.3. Рецепторные материалы на основе оксида цинка, модифицированного оксидами металлов

В практических приложениях, а также в большинстве исследований хеморезистивных газовых сенсоров, разработанных для детектирования газов-восстановителей, используют полупроводниковые оксиды металлов, которые обычно допированы или модифицированы дополнительными фазами. Обычно в качестве таких добавок используют наночастицы благородных или других переходных металлов (в основном платина, палладий, золото, серебро, молибден, хром, железо), а также оксиды металлов. Введение этих добавок оказалось наиболее подходящим методом для преодоления существенных недостатков исходных газочувствительных материалов на основе полупроводниковых оксидов металлов, а именно недостаточной селективности, негативного влияния влажности, высокой рабочей температуры (что соответствует высокому потреблению энергии) и плохой долговременной стабильности. Одним из наиболее активно используемых подходов к модификации является создание нанокompозитов с различными оксидами металлов, которые в большинстве случаев сами являются полупроводниками и рецепторными материалами для хеморезистивных газовых сенсоров.

Наиболее часто в литературе встречаются системы ZnO-SnO_2 , $\text{ZnO-Co}_3\text{O}_4$ и ZnO-CuO . Например, в исследовании [64] авторы получили частицы $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ со структурой ядро@оболочка гидротермальным методом, в результате чего за счет n - n -гетероперехода и образования дополнительных дефектов удалось значительно увеличить отклик на этанол, а в работе [65] использован метод электроспиннинга для получения нанокompозита SnO_2 –

ZnO с повышенной чувствительностью и селективностью к водороду. В работах [66,67] также использовали электроспиннинг для получения нанокомпозитов $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, в которых за счет p - n -перехода была улучшена чувствительность к H_2 и H_2S . Установлено, что при мольном увеличении количеств полупроводника n -типа в составе композита сенсорный отклик увеличивается, проходя через максимум для эквимольного соотношения, а затем незначительно падает [68]. В работах [69,70] биотемплатным методом и методом электроспиннинга получены нанокомпозитные трубки p -CuO/ n -ZnO, в которых за счет p - n -перехода, а также склонности меди к образованию сульфидов (переход от CuO p -типа к металлическим проводникам Cu_xS_y) существенно увеличивается чувствительность к H_2S .

Наибольшее количество экспериментальных данных, полученных на данный момент в литературе, основаны на допировании и/или легировании ZnO оксидами переходных металлов. Намного меньше изучены хеморезистивные свойства нанокомпозитов оксида цинка с оксидами металлов, которые не используются в индивидуальном виде (в виду разнообразных причин – отсутствия полупроводниковых свойств, фазовой нестабильности и др.) в качестве рецепторных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров. Тем не менее, изучение подобных систем также привлекает внимание исследователей.

Например, в [71] авторы синтезировали нанокомпозит CaO–ZnO сонохимическим методом с дальнейшим прокаливанием при 600°C на воздухе. Полученные газочувствительные слои на основе такого композита демонстрировали селективное детектирование низких концентраций CO_2 в сухой и влажной среде за счет локального и обратимого образования CaCO_3 на поверхности материала. В исследовании [72] золь-гель методом в структуру ZnO введены ионы Sr^{2+} , чем спровоцировали образование дополнительных структурных дефектов, что отразилось на сенсорных свойствах и привело к увеличению отклика на этанол. В последнее время активно изучаются сенсорные свойства системы ZnO–CdO [73,74], для которых за счет

n-n-перехода удастся получить отклик на монооксид азота и кислород. В работе [75] авторы использовали метод электроспиннинга для получения нанокompозита ZrO_2/ZnO , а в [76] – сольвотермальный метод для получения нанокompозита RuO_2/ZnO . В обоих случаях за счет образования дополнительных дефектов удалось увеличить отклик на бутанол и ацетон соответственно.

Оксиды редкоземельных металлов в индивидуальном виде практически не используются в качестве рецепторных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров (за исключением CeO_2 , который успешно применяется для детектирования различных газов, в том числе кислорода [77]). Тем не менее, встречаются отдельные единичные работы, в которых в качестве допанта оксида цинка выступают катионы редкоземельных элементов. В исследовании [78] использован гидротермальный метод для введения в структуру ZnO катиона Gd^{3+} , в результате чего наблюдалось существенное увеличение отклика на ксилол. В [79] был использован метод электроспиннинга при введении в структуру оксида цинка иона Er^{3+} , а в [80] – твердофазный синтез для введения в структуру оксида цинка катиона Nd^{3+} , в результате чего в обоих случаях авторами отмечалось увеличение отклика на этанол. В работе [81] исследователи использовали метод совместного осаждения для получения наночастиц $\text{ZnO}-\text{CeO}_2$ с микроморфологией, подобной цветку, обладающих повышенной чувствительностью к этанолу, в [82] авторы использовали метод электроспиннинга, а в [83] – гидротермальный метод для допирования ZnO оксидом церия, что привело к существенному увеличению чувствительности к ацетону и 1,2-пропандиолу, соответственно.

Об использовании в качестве рецепторных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров системы $\text{ZnO}-\text{Eu}_2\text{O}_3$ найдено лишь две публикации одной и той же группы авторов [84,85], в которых показано, что эта система обладает повышенной чувствительностью к NO_2 как в сухой, так и влажной среде. Система $\text{ZnO}-\text{Pr}$ также практически не изучена – найдено только несколько публикаций, в которых разрозненно определены

хеморезистивные свойства этой оксидной системы [86–90]. В работе [89] авторы использовали метод электроспиннинга для получения наночастиц ZnO, допированных 2 и 8 масс.% оксида празеодима, и получили высокий и селективный отклик на уксусную кислоту. В работе [91] показано, что при допировании системы ZnO/SnO₂ празеодимом удастся существенно увеличить отклик на метанол.

Наличие у церия и празеодима степеней окисления +III и +IV приводит к различным интересным эффектам. Например, группой авторов [92,93] было показано, что при допировании оксида индия катионами Ce³⁺/Ce⁴⁺ и Pr³⁺/Pr⁴⁺ удастся практически полностью нивелировать влияние влажности при детектировании ацетона за счет поверхностных реакций молекул воды с Ce³⁺/Ce⁴⁺ и Pr³⁺/Pr⁴⁺. Наночастицы CeO₂ могут улавливать свободные радикалы посредством следующих реакций, вызванных регенеративным окислением/восстановлением Ce⁴⁺ и Ce³⁺:



и последующей регенерацией Ce³⁺:



В свою очередь, добавление ионов празеодима к оксиду цинка усиливает фотокаталитическую активность, облегчая образование кислородного радикала из-за простых окислительно-восстановительных реакций Pr³⁺/Pr⁴⁺. Авторы [93], основываясь на работах исследователей [94], предложили следующий механизм нивелирования влажности при детектировании аналитов:



Данный подход является перспективным для решения одной из главных проблем в химической газовой сенсорики – снижения газочувствительных характеристик в присутствии влаги, резкого снижения величины отклика при

повышении влажности, что практически всегда присутствует при реальной эксплуатации датчиков.

Создание наногетеропереходов в последнее время становится все более востребовано, поскольку электрическое поле, создаваемое в обедненной области, вызывает переток электронов в одном направлении, а дырок – в противоположном, что фактически является разделением носителей заряда. Однако стоит отметить, что такое разделение возможно не только в нанокompозитах с *n-p*-переходом, но и с *n-n*-переходом в результате выравнивания уровней Ферми, например, в системе ZnO-TiO₂ [95]. Эффективное разделение носителей заряда сводит к минимуму электрон-дырочную рекомбинацию (а значит увеличивает плотность носителей заряда) и позволяет получить более чувствительный сенсор. Группа авторов из Южной Кореи в работе [96] с помощью механизма пар-жидкость-твердое тело получила нанопроволоки оксида цинка (*n*-тип), декорированные nanoостровками оксида Co₃O₄ (*p*-тип) и показали, что сужение площади поперечного сечения канала проводимости настолько приводит к увеличению базового сопротивления материала, что дополнительное введение газа-окислителя NO₂ почти никак не сказывается на сопротивлении. Однако при воздействии на полученный датчик восстановительным газом – этанолом наблюдается значительное снижение сопротивления при температурах выше 360°C. Кроме этого, высокий отклик на этанол авторы объяснили каталитическим эффектом Co₃O₄, который при температуре 380°C полностью конвертирует этанол до диоксида углерода и паров воды. Таким образом удастся значительно повысить селективность рецепторного слоя на этанол в присутствии диоксида азота, что чрезвычайно важно для применения в реальных условиях, например, в алкотестерах, при эксплуатации которых одновременно с выдыхаемыми парами этанола присутствуют выбросы диоксида азота от транспортных средств или других заболеваний человека. Аналогичным способом исследователи [97] нанесли на нанопроволоки оксида цинка nanoостровки Cr₂O₃ и установили, что частичное покрытие последними

нанопроволок значительно усиливает отклик на триметиламин, в то время как полное – снижает отклик полученного сенсора (рис. 7). Авторы объяснили это аналогично предыдущему случаю с Co_3O_4 , а также сообщили о каталитических свойствах Cr_2O_3 в разложении метиламина, что также способствовало увеличению сенсорного сигнала.

Стоит отметить, что добавление материала с p -типом проводимости к оксиду цинка может приводить и к инверсии типа проводимости при достижении критической концентрации восстановительного газа и температуры [98]. Хуанг и др. в своей работе [99] сообщили, что в полученных методом *spin-coating* наностержнях ядро-оболочка $\text{SnO}_2@\text{ZnO}$ происходит инверсия отклика n - p - n при детектировании газа-восстановителя водорода.

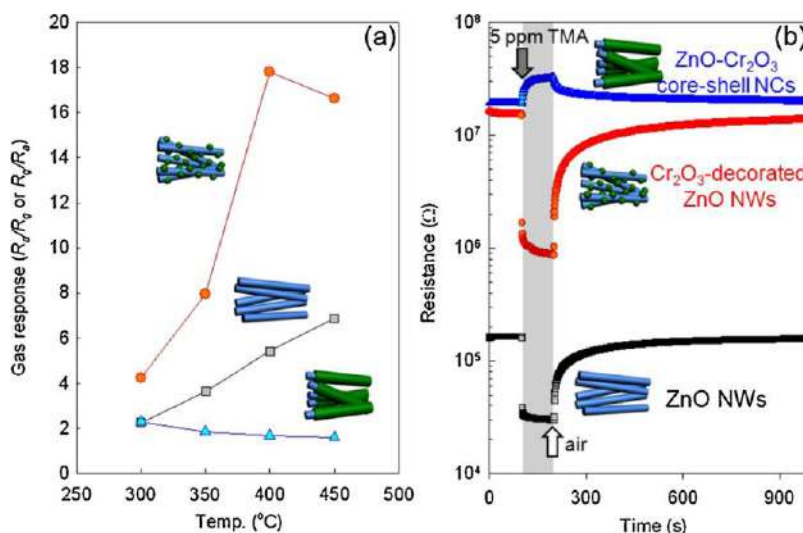


Рис.7. Чувствительность к триметиламину (а) и сопротивление (б) немодифицированных нановолокон ZnO, нановолокон ZnO, декорированных Cr_2O_3 , и нановолокон $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ со структурой ядро-оболочка [97]

Хорошо известно, что оксиды цинка и олова демонстрируют, преимущественно, n -тип проводимости, что подтверждается в литературе многократными измерениями Холла. Однако, смешанная фаза Zn-O-Sn , которая образуется на границе гетероперехода, обладает p -типом проводимости из-за легирования Zn^{2+} в узлах Sn^{4+} . При воздействии небольшого количества водорода (до 20 ppm) наноккомпозит демонстрировал ожидаемый n -тип проводимости. Увеличение концентрации аналита до 1000 ppm вызывало значительное уменьшение зоны обеднения (где внедрение

дополнительных электронов вызывает увеличение сопротивления), и появлялся *p*-тип проводимости. И, наконец, концентрации аналита выше 1000 ppm возвращали *n*-тип проводимости. Авторы предполагают, что такая инверсия связана с тем, что повышение содержания водорода уменьшало толщину обедненной области до той степени, пока она не распространилась только на смешанную фазу, а дальнейшее увеличение концентрации аналита компенсировало поведение *p*-типа за счет избыточного перетока электронов и создания мелких донорных состояний за счет включения водорода (рис.8).

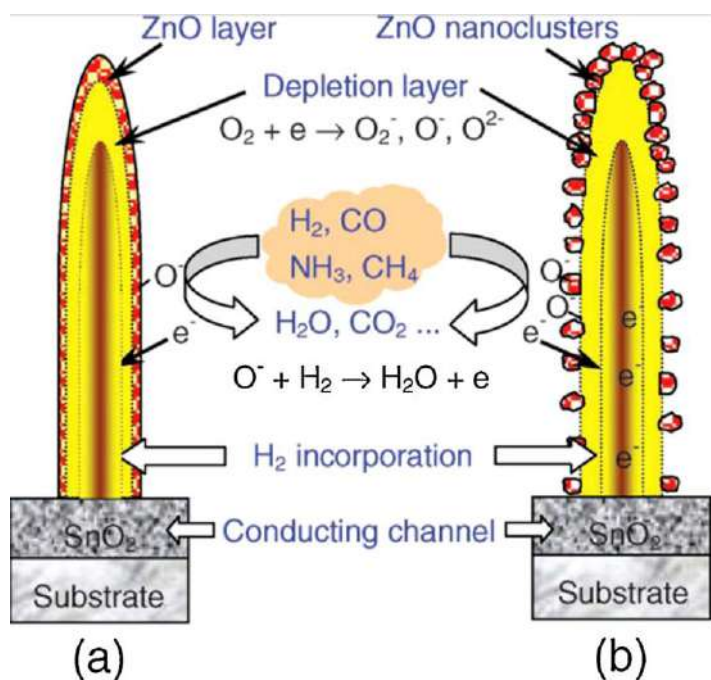


Рис. 8. Схема, показывающая механизм детектирования H₂ (a) Наностержни SnO₂ с непрерывной оболочкой из ZnO, непроницаемой для газовых аналитов, отличных от H₂, и демонстрирующей переход *n-p-n* при воздействии H₂. (b) Наностержни SnO₂ с неполным покрытием нанокластерами ZnO.

Это позволило крупным молекулам газа напрямую взаимодействовать с обеими поверхностями *n*-типа, и наблюдалось только наблюдалось поведение только *n*-типа.

Китайские исследователи в своей работе [100] использовали метод электроосаждения *in situ* для получения упорядоченных наноагрегатов гетероструктуры Cu₂O/ZnO с целью обнаружения H₂S в биологических образцах при комнатной температуре. Новый сенсор, созданный на основе этого материала, показал отличные чувствительность и селективность по отношению к H₂S при комнатной температуре благодаря развитой поверхности, обеспечивающей дополнительные центры адсорбции, и образовавшимся гетеропереходам. Используя комплекс физико-химических методов анализа, исследователи подтвердили, что химическое превращение

Cu_2O в Cu_xS с металлическим типом проводимости на поверхности упорядоченной структуры играет ключевую роль в улучшении свойств сенсора. Благодаря компактным размерам, датчик обладает высокой портативностью и удобен в использовании.

Целью корейских исследователей [101] была разработка газового датчика на формальдегид на основе ZnO-SnO_2 при помощи ультразвукового химического синтеза на стеклянных подложках с энергетическими уровнями, установленными на уровне 30 000, 50 000, 100 000 и 150 000 Дж. Результаты эксперимента показали, что энергия синтеза существенно влияет на характеристики обнаружения датчика. Авторами отмечено, что сенсор, рецепторный материал которого синтезирован при 100 000 Дж, продемонстрировал высокий отклик и быстрое время восстановления при детектировании 0.1-20 ppm формальдегида и имел высокую селективность по сравнению с другим газам класса VOC, таким как толуол. Высокую селективность нанокompозита ZnO-SnO_2 к формальдегиду авторы объяснили типичными реакциями окисления и восстановления с участием адсорбированного кислорода на поверхности датчика.

В исследовании [102] была получена композитная гетероструктура ZnO/SnO_2 с использованием метода золь-гель и нанесением dip-coating. Авторы изучали влияние увеличения числа слоев оксида цинка на газочувствительные характеристики получаемых покрытий. Авторами показано, что наибольшая чувствительность (отклик $\Delta R/R_a$ составил 1078%) по отношению к 1 ppm NO_2 при 165°C (с хорошей линейностью в диапазоне концентраций от 1 до 15 ppm) наблюдается у композитной гетероструктуры, содержащей 3 слоя ZnO и 1 слой SnO_2 . Датчики показали очень быстрые отклик и восстановление, а также высокую селективность по сравнению с другими газообразными аналитами (SO_2 , CO , H_2S , NH_3 , CO_2). Повышенную чувствительность к NO_2 авторы связывают с образованием *n-n* гетероперехода ZnO-SnO_2 в структуре тонкой пленки.

Сводные данные по хеморезистивным свойствам покрытий оксида цинка, модифицированного оксидами металлов, на основе обсужденной литературы приведены в табл.3.

Как видно, создание нанокомпозитов на основе оксида цинка с оксидами металлов разного типа проводимости применяется мировым научным сообществом достаточно широко и успешно, уделяя особое внимание при выборе допантов возможности формирования гетеропереходов и их каталитическим свойствам. Однако эти сложные конструкции создают и новые проблемы, которые необходимо преодолевать: термодинамическая стабильность (особенно для допантов с переменными степенями окисления), подходящая химическая активность для детектирования определенного газа-аналита, долговременная стабильность датчиков сложного состава и их поведение во влажной атмосфере.

Таблица 3.

Суммарная таблица по хеморезистивным свойствам покрытий ZnO, модифицированного оксидами металлов, на основе литературных данных

Состав компози-та	Метод синтеза	Форма и дисперсность частиц ZnO	Ана-лит	Концент-рация, ppm	Температу-ра детектиро-вания, °C	Отк-лик, R/R_a R_a/R^*	Ссыл-ка
ZnO-SnO ₂	гидротермаль-ный	нанопрово-локи, 370 нм	этанол	100	200	393	[64]
ZnO-SnO ₂	электроспи-нинг	микросфе-ры, > 1 мкм	H ₂	50	80	19.7	[65]
ZnO-Co ₃ O ₄	электроспи-нинг	нановолок-на, 5-45 нм	H ₂	10	300	134	[66]
ZnO-Co ₃ O ₄	электроспи-нинг	ноноволок-на, 100 нм	H ₂ S	1	270	5	[67]
ZnO-CuO	биотемплат-ный	полые трубки, 100-150 нм	H ₂ S	50	170	3.67	[69]
ZnO-CuO	электроспи-нинг	полые нановолок-на, 400 нм	H ₂ S	100	250	60	[70]
ZnO-CaO	сонохимиче-ский	наносферы, 3-8 мкм	CO ₂	500	150	1.6	[71]
ZnO-Sr ²⁺	золь-гель	наночасти-цы, 45 нм	этанол	100	240	99	[72]
ZnO-CdO	золь-гель	Гексаго-нальные частицы, 450нм	O ₂	150	200	47*	[73]

ZnO-CdO	электроспи- нинг	нановолок- на, 76-118 нм	NO	33	215	22.6*	[74]
ZnO-ZrO ₂	электроспи- нинг	нановолок- на, 100- 170 нм	бута- нол	100	245	107	[75]
ZnO- RuO ₂	сольвотер- мальный	наносоцве- тия, 5 мкм	ацетон	100	172	126	[76]
ZnO-Gd ³⁺	гидротермаль- ный	наностерж- ни, 350- 450 нм	ксилол	100	—	18	[78]
ZnO-Er ³⁺	электроспи- нинг	нановолок- на, 70-200 нм	этанол	200	240	37.3	[79]
ZnO-Nd ³⁺	твёрдофазный	нановолок- на, 90 нм	этанол	100	348	37.8	[80]
ZnO- CeO ₂	соосаждение	наноцветки, 400-600 нм	этанол	100	300	72.6	[81]
ZnO- CeO ₂	электроспи- нинг	зернистые частицы, 70 нм	ацетон	100	300	21	[82]
ZnO- CeO ₂	гидротермаль- ный	наносоцве- тия, 100- 500 нм	проп- анди- ол-1,2	300	260	56	[83]
ZnO- Eu ₂ O ₃	гидротермаль- ный	наноплас- тины, 1000- 1300 нм	NO ₂	10	300	40*	[84]
ZnO- Eu ₂ O ₃	гидротермаль- ный	наноплас- тины, 1000- 1300 нм	NO ₂	3	200	35*	[85]
ZnO-PrO ₂	электроспи- нинг	нановолок- на, 180- 270 нм	Уксус- ная кисло- та	400	265	35.5	[89]
ZnO-SnO ₂	гидротермаль- ный	наноцветки, > 1 мкм	мета- нол	100	200	170	[91]
ZnO- Co ₃ O ₄	пар-жидкость- твёрдое тело	нанонити, 80-110 нм	NO ₂	5	200	45.4*	[96]
ZnO- Cr ₂ O ₃	пар-жидкость- твёрдое тело	нанопрово- локи, 3-8 нм	триме- тила- мин	5	400	17.8	[97]
ZnO-SnO ₂	плазмохими- ческое осаждение из паровой фазы	наностерж- ни, 300 нм	H ₂	100	350	18.4	[99]
ZnO- Cu ₂ O	электроосаж- дение	периодиче- ские полые структуры	H ₂ S	5	200	83.84	[100]
ZnO-SnO ₂	сонохимиче- ский	наносферы, 30-90 нм	фор- маль- дегид	20	300	92	[101]
ZnO-SnO ₂	золь-гель	наноплас- тины	NO ₂	1	165	10.78*	[102]

2.4. Рецепторные материалы на основе оксида цинка, декорированного наночастицами благородных металлов

Вторым, но не менее успешным, способом модифицирования оксида цинка (равно как других полупроводниковых оксидов) с целью улучшения газочувствительности в составе хеморезистивных газовых сенсоров является декорирование наночастицами благородных металлов. Наиболее часто исследователи используют в качестве допантов палладий и платину, у которых имеются ярко выраженные каталитические свойства по отношению ко многим поверхностным реакциям. При декорировании благородными металлами наблюдаются сразу несколько эффектов, которые напрямую влияют на сенсорные свойства: *химическая* и *электронная сенсibilизация* [103], которые уместно рассматривать вместе. Благородные металлы представляют собой дополнительные активные центры для сорбции и дальнейшей ионизации кислорода, который участвует в механизме детектирования в соответствии с реакциями (4)–(7). *Химическая сенсibilизация* представляет собой межфазный перенос активированных частиц кислорода с поверхности благородного металла на поверхность частиц полупроводника, что также известно, как эффект пространственного перетока (*от англ. the spillover effect*). Данное явление позволяет значительно увеличить количество частиц O^{x-} на поверхности рецепторного материала и увеличить отклик при детектировании газов. *Электронная сенсibilизация* представляет собой межфазное электронное перераспределение, связанное с барьером Шоттки, высота которого может регулироваться при сорбции/десорбции газов, а также контролем слоя пространственного заряда за счет электронного взаимодействия допанта и полупроводника, что в литературе также известно, как Ферми-уровневый контроль (*от англ. Fermi-level control*) [68]. Данный эффект также существенным образом отразится на газочувствительности датчика.

В исследовании [104] темплатным методом были получены нанокomпозиты со структурой ядро@оболочка Pt@ZnO, Pd@ZnO, Au@ZnO,

среди которых наибольшей чувствительностью к бензолу и толуолу обладал наноккомпозит Pt@ZnO. В [105] с помощью гидротермального метода был получен наноккомпозит Pt–ZnO, обладающий повышенной чувствительностью к метану по сравнению с индивидуальным ZnO.

Для улучшения сенсорных свойств декорирование успешно применяется не только для модификации индивидуального ZnO, но и более сложных оксидных систем его основе. Например, в [106,107] авторы допировали платиной наночастицы Al₂O₃–ZnO (AZO), что привело к увеличению отклика на ацетилен и ацетон, а в [108,109] – наноккомпозиты ZnO/g-C₃N₄ и ZnO–In₂O₃, что в первом случае привело к увеличению отклика на этанол и NO₂, а во втором – к ацетону. В ряде работ [110,111] показано, что при декорировании благородными металлами полупроводниковых оксидов наблюдается более стабильный сигнал во влажной среде, который не уменьшается при увеличении влажности. Данный эффект связан с тем, что благородные металлы затрудняют сорбцию воды из-за электронной сенсibilизации и сохраняют достаточное количество активных центров на поверхности рецепторных наноматериалов для сорбции газов-аналитов.

В работе [112] сравнивались газочувствительные свойства рецепторных слоев на основе ZnO и Pd-ZnO. Образцы были синтезированы методом магнетронного распыления на поликристаллическую подложку Al₂O₃ с напылением слоя палладия толщиной 5-6 нм на поверхность пленок оксида цинка. Методом РЭМ установлено, что размер кристаллитов Pd-ZnO составил ~23.8 нм, на микрофотографиях видны мелкие и агломерированные крупные зерна, равномерно распределенные по поверхности, что увеличивает удельную площадь поверхности для адсорбции газа благодаря большому количеству границ. Полученные образцы были сверхчувствительными (~6 с) с откликом $\Delta R/R_a$ датчика ~98,9 % на 91 ppm CO газа при рабочей температуре 250°C. Образцы реагировали даже на 1 ppm газообразного CO, что значительно ниже порогового предельного значения CO (35 ppm). Кроме того, тонкие пленки Pd-ZnO демонстрируют хороший отклик даже при почти

комнатной температуре (рабочая температура 30°C) по отношению к газообразному CO, а также долгосрочную стабильность в течение 300 дней.

Исследовательская группа Y. Wang [113] синтезировала простым гидротермальным методом нанокompозиты Pd/ZnO и показали, что состав 1% Pd/ZnO обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к 19.2-5000 ppm CH₄, в сравнении с недопированным ZnO. При этом оптимальная рабочая температура была снижена с 240 до 200°C. Повышенную чувствительность авторы связывают главным образом со спилловер-эффектом и образованием барьеров Шоттки, вызванным присутствием наночастиц Pd. В другой работе [114] простым гидротермальным методом синтезировали нанокompозит Pd@ZnO для применения в качестве рецепторного материала на 200 ppm C₂H₅OH при рабочей температуре 325°C. Полученный датчик показал более высокий отклик в сравнении с ZnO (на 57%). P. Cao [115] с помощью импульсного лазерного осаждения с последующим напылением наночастиц Pd получили вертикально ориентированные наночастицы Pd@ZnO. Резкое усиление сенсорного отклика ($R_g/R_a=5$) на 500 ppm C₂H₅OH при 260°C авторы объясняют каталитическим эффектом наночастиц палладия, который облегчает диссоциацию и хемосорбцию молекул кислорода на поверхности наночастиц ZnO. T.-J. Hsueh [116] также изготовили высокопроизводительный датчик на пары этанола методом погружения наночастиц ZnO в палладийсодержащий раствор прекурсора с последующей УФ-обработкой. Авторы [117] поставили себе задачу изготовить сенсор, активный при комнатных температурах. Для этого они получили пленку ZnO, декорированного наночастицами палладия, и установили высокую чувствительность полученного сенсора на 2% H₂ при 20°C. Исследователи [118] получили нанолисты оксида цинка, декорированного наночастицами палладия, одностадийным гидротермальным методом для создания химического сенсора для обнаружения паров анилина. Установлено, что датчик, содержащий 0.3% Pd, продемонстрировал высокую чувствительность

и селективность по отношению к анилину. По результатам расчетов теории функционала плотности, показано, что происходит уменьшение ширины запрещенной зоны и увеличение энергии адсорбции по сравнению с чистым ZnO. Научная группа Y. Zhang [119] сообщили о самосборке наночастиц палладия при их прикреплении к поверхности наночастиц оксида цинка с высокой чувствительностью и селективностью к сероводороду. Все вышеописанные работы посвящены применению функционализированных полупроводниковых оксидов для детектирования газов-восстановителей. Исследователи из Китая [120] простым одностадийным методом получили оксид цинка, на поверхности которого самоорганизовывались наночастицы Pd. В условиях относительной влажности 30% получены максимальные отклики на 1 ppm NO₂. Показано, что декорирование палладием не только эффективно снижает рабочую температуру (со 150 до 100°C), но и значительно улучшает газочувствительные свойства. Существенного влияния влажности на величину сенсорного сигнала также не наблюдается. Такое поведение материала авторы объясняют сочетанием электронной и химической сенсibilизации. Авторы [121] попытались усилить синергетический эффект влияния двух благородных металлов Pt/Pd при покрытии наностержней ZnO на ускоренное детектирование H₂, а исследователи [122] также получили высокопроизводительный датчик на H₂ путем погружения наностержней ZnO в свежеприготовленный золь Pt/Au с образованием на поверхности оксида цинка биметаллических частиц. Коллективу авторов [123] удалось существенно снизить оптимальную рабочую температуру (до 100°C) при детектировании 1 ppm NO₂ путем погружения нанопроволок ZnO в раствор, содержащий H₂SO₄ и PdCl₂ с последующим нагреванием. Датчик на основе полученного нанокompозита Au/Pd@ZnO продемонстрировал высокие хеморезистивные отклики на низкие концентрации диоксида азота. Улучшенные сенсорные характеристики авторы связали с электронной и химической сенсibilизацией и увеличением числа кислородных вакансий.

В работе [124] авторы разработали хеморезистивный газовый сенсор, в котором одна нанопроволока ZnO служит основой для изучения процесса сенсibilизации наночастиц платины. Для точного контроля над размером и закреплением катализатора авторы использовали два метода загрузки платины на нанопроволоки ZnO: атомно-слоевое осаждение (ALD) и метод осаждения из раствора. С увеличением количества циклов ALD размер наночастиц платины увеличивается в среднем от одного атома до 11.86 нм, а сопротивление сенсора уменьшается. Сенсор с нанопроволокой и средней нагрузкой 0.61 ат.% Pt длиной 3.95 нм демонстрирует наилучший отклик $R/R_a \sim 7$ на 20 ppm NO₂ при рабочей температуре 220°C, что превышает в пять раз значение отклика для чистого ZnO. Благодаря эффекту сенсibilизации наночастиц платины рабочая температура датчика снизилась с 310 до 220°C. Авторами отмечено, что датчик с практически идентичной нагрузкой платины (0.59 ат.%), полученный методом из раствора, также показывает высокий отклик (5.04 при 220°C) на 20 ppm NO₂, однако скорость его отклика и восстановления гораздо меньше.

Индийские исследователи под руководством Dinesh V Ponnuruvelu [125] использовали типичный гидротермальный метод для синтеза образцов оксида цинка различной морфологии (наносферы, наностержни, сверхдлинные наностержни и нановолокна), декорированных наночастицами золота. Авторами показано значительное влияние наличия геометрически контролируемых гетеропереходов. Исследование хеморезистивных свойств полученных нанокомпозитов проводилось при детектировании 100 ppm NO₂ при рабочей температуре 150°C. Авторами показано, что сверхдлинные наностержни с гетеропереходом ZnO-Au являются отличным рецепторным слоем при детектировании диоксида азота благодаря преобладанию механизмов сенсibilизации, а именно электронной и химической.

В ряду благородных металлов, кроме платины, палладия и золота, в качестве легирующей добавки для улучшения хемосенсорных характеристик ZnO используют также и серебро, которое обладает способностью

ингибировать электронно-дырочную рекомбинацию благодаря своим электроноакцепторным свойствам и эффекту плазмонного резонанса [126]. Так, например, Yi-Hsing Liu с коллегами [127] синтезировали методом из водного раствора образцы ZnO, модифицированных наночастицами серебра путем химического восстановления из раствора (в качестве восстановителя выступал дигидрат цитрата натрия). Полученные частицы оксида цинка имеют толщину 14 нм и высоту 1.7 мкм, а размер агрегатов Ag/ZnO варьируются в пределах 35-55 нм. Покртия использовались в качестве чувствительных слоев газовых сенсоров на 100 ppm ацетона, метанола, этанола и изопропанола. Тесты показали, что газовый сенсор на основе Ag/ZnO продемонстрировал наивысший отклик на этанол $R_a/R_g = 28.78$ при рабочей температуре 270°C, в то время как сенсор на основе ZnO показал лучший отклик на ацетон со значением отклика только 2.27. Кроме этого, авторами показано, что повышение влажности от 30 до 70% значительно уменьшает величину отклика сигнала: для ZnO и Ag/ZnO падение величины отклика происходит почти в два до ~ 1.5 и ~ 15 , соответственно. Высокие отклик и селективность нанокompозита авторы объясняют каталитическими свойствами наночастиц серебра, а также возникающим spill-over эффектом.

В исследовании [128] показано, что модификация оксида цинка наночастицами серебра в широком диапазоне концентрация (5-25 ат.%) позволяет значительно увеличить отклик газового сенсора на этанол. Так, для индивидуального ZnO чувствительность при рабочей температуре 250°C на 2000 ppm этанола составила 51% ($\Delta R/R_a$), в то время как образцы с 15 ат.%Ag продемонстрировали чувствительность в 85% при 225°C. Показано, что такое декорирование позволяет увеличить селективность в сложной газовой смеси и увеличивает стабильность материала на протяжении 3 месяцев. Авторы объясняют такое улучшение газочувствительности увеличением количества активных адсорбционных центров, создаваемых наночастицами серебра. Коллектив ученых под руководством Q. Simon [129] методом плазменного химического осаждения из газовой фазы получил нанокompозит Ag/ZnO на

кремниевых подложках (100) и подложках из оксида алюминия. Полученные пленки имели высокий отклик при детектировании водорода (1000-5000 ppm). Установлено, что при этом образцы показали времена отклика и восстановления около 3 мин, что, безусловно, является очень посредственным результатом. Однако стоит отметить правильную прямоугольную форму резистивного сигнала, что авторы связывают с высоким соотношением поверхности к объему образца, реализованной за счет морфологии «ежа».

Сводные данные по хеморезистивным свойствам покрытий оксида цинка, декорированного наночастицами благородных металлов, на основе литературных данных приведены в табл.4.

Хотя приведенные исследования эффективны и по-своему уникальны, процессы их подготовки и реализации достаточно трудоемки, сложны и местами дорогостоящи. В связи с этим научное мировое сообщество продолжает поиски наиболее экономичных и эффективных методов улучшения хемосенсорных характеристик материалов на основе оксида цинка путем допирования наночастицами благородных металлов.

Таблица 4.

Суммарная таблица по хеморезистивным свойствам покрытий ZnO, декорированного наночастицами благородных металлов на основе литературных данных

Состав компонента	Метод синтеза	Форма и дисперсность частиц ZnO	Аналит	Концентрация, ppm	Температура детектирования, °C	Отклик, R/R_a R_a/R^*	Ссылка
ZnO-Pt	гидротельмальный	сферы, 80-120 нм	бензол	1	300	2.7	[104]
ZnO-Pt	гидротельмальный	наноленты, 42-46 нм	метан	50	240	63.45	[105]
ZnO-Pt	гидротельмальный	наносферы, 20 нм	ацетон	10	450	2.6	[106]
Pt-Al ₂ O ₃ -ZnO	атомно-слоевое осаждение	наностержни, 100 нм	ацетилен	200	120	96.5	[107]
Pt-ZnO-In ₂ O ₃	электроспиннинг	нановолокна, 90-100 нм	ацетон	100	300	57.1	[108]
Pt/ZnO/g-C ₃ N ₄	гидротельмальный	наностержни, 200-250 нм	этанол	50	250	66	[109]
ZnO-Pd	магнетронное распыление	зерна, 25 нм	CO	91	250	98.9	[112]
ZnO-Pd	гидротельмальный	наноленты, 150 нм	CH ₄	5000	200	19.2	[113]
ZnO-Pd	гидротельмальный	нанопроволоки, 70-100 нм	этанол	200	425	2.69	[114]

ZnO-Pd	импульсно лазерное осажд.	наностержни, 230 нм	этанол	500	260	5	[115]
ZnO-Pd	гидротельмальный с УФ-обработкой	нанопроволоки, 50 нм	этанол	500	230	61.5	[116]
ZnO-Pd	сверхзвуковое кластерно-лучево осажде	сферические нанокластеры, 10-15 нм	H ₂	20 000	20	82	[117]
ZnO-Pd	гидротельмальный	наноллисты, 20 нм	анилин	100	280	18.2	[118]
ZnO-Pd	гидротельмальный	нанопроволоки, 100 нм	H ₂ S	10	600	73.21	[119]
ZnO-Pd	гидротельмальный	нанопроволоки, 150 нм	NO ₂	1	100	13.5*	[120]
ZnO-Pt/Pd	гидротельмальный	нанопроволоки, 1400 нм	H ₂	10000	100		[121]
ZnO-Pt/Au	гидротельмальный	наностержни, ~100 нм	H ₂	250	130	15.7	[122]
ZnO-Au/Pd	гидротельмальный	нанопроволоки, 100-200 нм	NO ₂	1	100	94.2*	[123]
ZnO-Pt	атомно-слоевое осаждение	нанопроволоки, 1-12 нм	NO ₂	20	220	7*	[124]
ZnO-Au	гидротермальный	наносферы, 600-700 нм	NO ₂	100	150	25*	[125]
ZnO-Ag	из раствора с УФ-облуч.	слоистые стр-ры, 1.7мкм	этанол	100	270	28.78	[127]
ZnO-Ag	Пиролиз распылением	сфер. нанозерна, 80нм	этанол	2000	225	51	[128]
ZnO-Ag	плазменное хим. осаждение	наносферы, 5-20 нм	H ₂	1000	200	37	[129]

2.5. Рецепторные материалы на основе оксида цинка, декорированного максенами

Наблюдающийся в два последние десятилетия высокий научно-практический интерес к новым двумерным наноматериалам – максенам с общей формулой $M_{n+1}X_nT_x$ (где М – переходный металл, например, Ti, V, Nb, Cr, Mo; X – C/N, а Т – поверхностные функциональные группы, прежде всего, –F, –OH, –O) связан с их уникальными свойствами, обусловленными элементарным составом и строением [130–132]. К таким важнейшим характеристикам можно отнести большое соотношение поверхности к объему, которое позволяет повысить эффективность адсорбции газа и соответственно, газочувствительность; высокую электропроводность, которая значительно зависит от метода синтеза, в том числе и характер проводимости (металлический или полупроводниковый); высокая вариативность составов с

точки зрения, как химической природы металла, так и функциональных групп на поверхности, которая позволяет направленно изменять ширину запрещенной зоны и величину работы выхода электрона.

Такие уникальные свойства, включая хорошую электропроводность при комнатной температуре, обуславливают высокий интерес исследователей к применению максенов в качестве чувствительных слоев в хеморезистивных газовых сенсорах. При несомненных преимуществах максенов, в первую очередь, возможности их применения при комнатной температуре и потенциала использования на гибких полимерных подложках, существуют и серьезные отрицательные факторы, которые сильно затрудняют их реальное применение. Прежде всего, это высокие времена отклика и восстановления (вследствие больших энергий взаимодействия поверхности максенов с газообразными аналитами), высокая реакционная способность, особенно с кислородом во влажной среде, которая ведет к очень быстрой деградации покрытий, а также невозпроизводимость свойств рецепторных материалов от партии к партии из-за загрязнения различными побочными продуктами синтеза и различного времени хранения исходного вещества перед нанесением газочувствительных слоев. Предполагается, что применение максенов в качестве допирующего материала для полупроводниковых оксидов металлов позволит снизить температуры детектирования и улучшить селективность по отношению к отдельным анализам.

Так, группа китайских исследователей с целью создания гибкого датчика на NO_2 , позволяющего получить хеморезистивный отклик при комнатной температуре, синтезировала [133] нанокомпозит $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$. Для этого в процесс получения смятых сфер максенов в исходный раствор для ультразвукового пиролиза вводился помимо поливинилпирролидона также ацетат цинка. В результате термической обработки аэрогеля в токе азота при температуре 800°C формировался нанокомпозит $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ с повышенным откликом на диоксид азота по сравнению с индивидуальным $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$: отклик на 100 ppm NO_2 при комнатной температуре и относительной влажности

составил $\Delta R/R_a = 41.9\%$ ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$) по сравнению с 27.3% ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) соответственно. Отмечалось также и значительное улучшение кинетических характеристик для полученного нанокompозита, в том числе быстрое восстановление сопротивления до базовой линии. Изучен важный параметр для устройств портативной электроники на гибких подложках – устойчивость сигнала при многократных изгибах, в том числе на угол до 120° . Показано, что при некоторой потере в электропроводности пленки величина сигнала уменьшилась на 31% даже после выполнения 1000 раз сгиба на 90° . Отмечена тенденция к увеличению величины отклика на 100 ppm NO_2 с 28.9 до 51.4% при повышении относительной влажности газовой атмосферы с 20 до 90% .

Отмечено необычное явление [133], которое наблюдалось при детектировании с использованием $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$: при напуске окислительного газа NO_2 наблюдалось не повышение сопротивления (как это отмечалось для аммиака), а уменьшение, в то время как для индивидуальных мятых сфер $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в обоих случаях происходил рост сопротивления. Данный факт авторы объясняют образованием гетерогенного *p-n*-перехода, который возник в результате образования нанокompозита $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ с увеличенной долей окисленного титана в виде TiO_2 . Это привело к тому, что металлическая проводимость максена сменилась свойствами *p*-полупроводника. Сорбция молекул NO_2 приводит к расширению обедненного слоя *p-n*-гетероперехода, что улучшает эффективность переноса зарядов. Сорбированные молекулы воды, как констатируют авторы, также приводят к эффекту *n*-легирования и дополнительно повышают отклик на NO_2 , с которыми они способны образовывать водородные связи.

Китайские ученые под руководством Xueying Song [134] изготовили газовые сенсоры на основе ZnO и $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ методом двухступенчатой электростатической адсорбции. По данным РЭМ, наночастицы ZnO сферической формы полностью покрывали наноллисты $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, что указывает на формирование гетероперехода между двумя фазами. Из всех протестированных датчиков на основе изготовленного нанокompозита

наилучший отклик на 100 ppm формальдегида при комнатной температуре после облучения светом с длиной волны 450 нм показал образец $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, достигая значения около 5.1. Кроме этого, авторы показали, что при уменьшении рабочей температуры до 160°C без облучения светом датчик на основе синтезированного нанокompозита демонстрирует отклик на 100 ppm триэтиламина равный 28.2, что более чем в 5 раз превышает отклик датчика на основе ZnO . Двойные характеристики детектирования формальдегида при комнатной температуре и триэтиламина с регулировкой температуры авторы связывают с образованием гетероперехода, который эффективно изменяет высоту барьера за счет генерируемых лазерным облучением электронно-дырочных пар, повышает эффективность разделения электронов и дырок и усиливает селективный катализ температуры для двух типов газов.

Созданию высокочувствительных датчиков на диоксид азота с применением композита $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ посвящена также и работа Fan и др. [135]. В ней для получения рецепторного материала смешивались дисперсия $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, синтезированная в результате вытравливания алюминия из структуры MAX-фазы плавиковой кислотой, с пористым слоистым нанопорошком ZnO , синтезированным гидротермальным методом с последующим прокаливанием при температуре 450°C. После ультразвуковой обработки совместной суспензии наносился рецепторный слой. Для полученного таким образом гибридного материала показана чрезвычайно высокая чувствительность и селективность при детектировании 20 ppm NO_2 (отклик составил 367.63%), а УФ-облучение датчика позволило резко понизить время восстановления сенсора (до 22 с).

Авторы [135] приложили объяснение высокой адсорбции NO_2 не только пористой морфологией слоев и кислородными вакансиями ZnO но и присутствием поверхностных функциональных групп (-F, -OH, -O) на поверхности слоев максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, а уменьшение времени восстановления и улучшение кинетических процессов связывают с фотогенерацией носителей заряда ZnO под воздействием УФ-излучения (рис. 9), которые высвобождают

химически адсорбированные молекулы NO₂ (реакции 12-14).

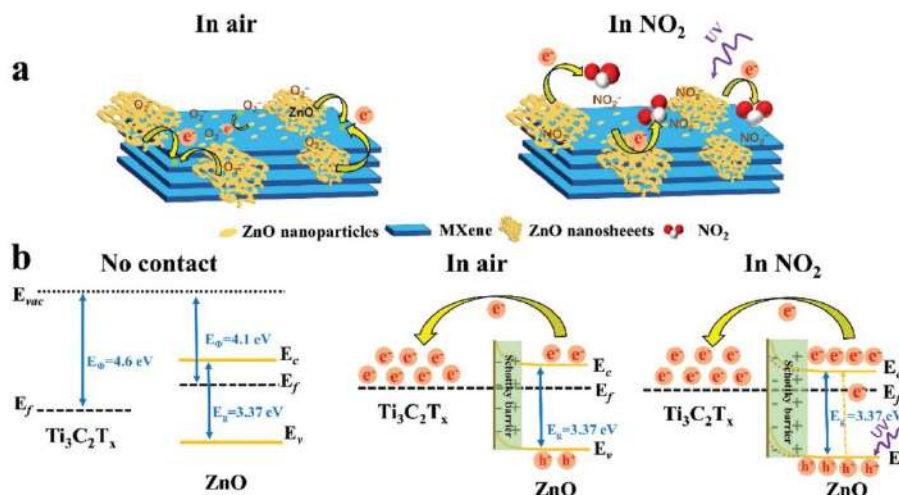


Рис. 9. (а) Схема возможного механизма газочувствительности Ti₃C₂T_x/ZnO. (б)

Диаграмма структуры энергетических зон и барьеров Шоттки Ti₃C₂T_x/ZnO в воздухе и NO₂ [135]

С применением расчетов теории функционала плотности авторы показали, что основные центры адсорбции принадлежат наноллистам ZnO, в то время как Ti₃C₂T_x выполняет роль проводящего канала для ускорения переноса заряда [135].

Работа Ка Yoon Shin и др. [136] посвящена созданию нанокompозита ZnO/Ti₃C₂T_x, который использовался в качестве чувствительного материала в составе газового сенсора. Исходные порошки оксида цинка и Ti₃C₂T_x были диспергированы в этаноле, облучены микроволновым излучением (2.45 ГГц, 1 кВт) и нанесены на подложку из SiO₂ методом распыления. Изготовленный таким образом чувствительный слой ZnO-0.02 мас.% Ti₃C₂T_x, облучаемый в течение 5 минут, показал наилучший отклик 42.65 на 10 ppm NO₂ при 300°C. Сенсор продемонстрировал долгосрочную стабильность (более 6 месяцев) и высокую селективность при концентрации конкурирующих газов 10 ppm, таких как H₂, H₂S, CH₃COCH₃, NH₃, C₇H₈, CO и ксилол. Повышенный отклик на NO₂ авторы связали с формированием барьера Шоттки ZnO-максен,

образованием кислородных вакансий под действием микроволнового облучения, высокой площадью поверхности нанокompозитного рецепторного слоя и наличием поверхностных функциональных групп максена.

Более сложный многоступенчатый синтез применялся для получения в составе эффективного оптоэлектронного датчика на NO_2 [137] мезопористого композита $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$, в котором наностержни ZnO были закреплены на поверхности максена в результате их роста на затравочных наночастицах ZnO на поверхности максена. Для получения такого материала, обладающего удельной площадью поверхности $>145 \text{ м}^2/\text{г}$, на поверхности деламинарованного в результате ультразвуковой обработки максена $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ из метанольного раствора ацетата цинка при взаимодействии с NaOH осаждались затравочные наночастицы ZnO . Образовавшийся композиционный порошок далее диспергировался в водном растворе NaOH вместе с предварительно синтезированным $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ и выдерживался для старения и выращивания наностержней ZnO при температуре 80°C . Данные EDX-анализа показали, что содержание ZnO составило $\sim 63.5 \text{ масс.}\%$. Сравнение откликов (рис. 10) на 50 ppb NO_2 для рецепторного материала $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$, определенных в темноте и при УФ-облучении, показали, что УФ-активация позволила увеличить сигнал с ~ 6.5 до 81% с низкими временами отклика (17 с) и восстановления (24 с).

Установлено, что сочетание чрезвычайно газочувствительного нанокompозита $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ и УФ-активации при детектировании позволяет определять сверхнизкие концентрации NO_2 – до 200 ppt . Установлено, что детектирование 50 ppb NO_2 в присутствии других практически важных газообразных загрязнителей с такой же концентрацией не влияет на исключительную селективность нанокompозита к диоксиду азота. При повышенной влажности ($\text{RH}=80\%$) наблюдалось снижение отклика ориентировочно в половину, что авторы объясняют конкурирующей адсорбцией молекул воды.

В исследовании под руководством Zhu [138] изучено влияние на

газочувствительные свойства соотношений компонентов в составе нанокompозита $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Для получения рецепторных материалов двух серий (содержащих многослойный и малослойный $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) дисперсию соответствующего максена в растворе ацетата цинка и СТАВ подвергали гидротермальной обработке при относительно низкой температуре 120°C . Содержание $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ в различных образцах изменялось от 1 до 3 масс.%. Установлено, что композиты, содержащие деламинарованный максен $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, проявляют большую чувствительность на 100 ppm ацетона при 320°C по сравнению с образцами на основе многослойного $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

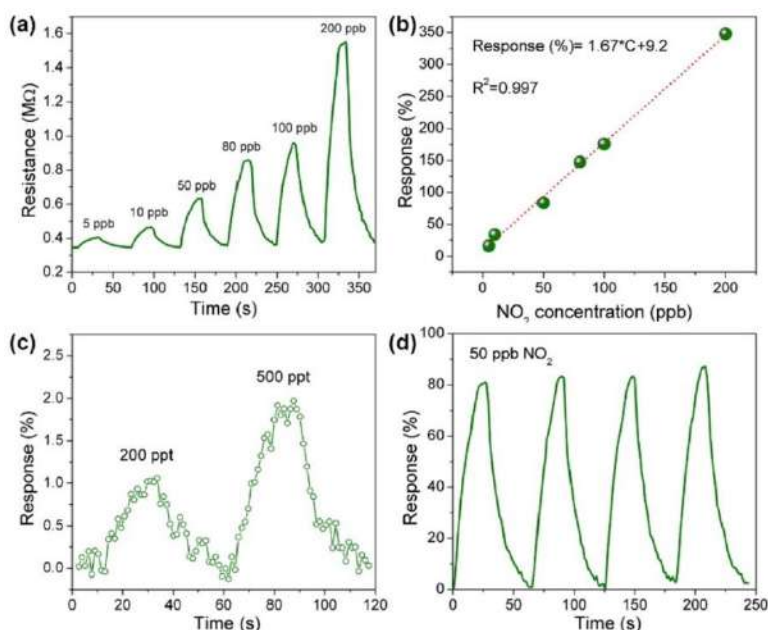


Рис.10. (a) Кривые динамического отклика и (b) отклики с линейной аппроксимацией сенсора на основе $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ при воздействии NO_2 (5–200 ppb) при УФ-освещении; (c) кривые динамического отклика сенсора на основе $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ при воздействии NO_2 (200 и 500 ppt) при УФ-освещении; (d) воспроизводимость и обратимость датчика на основе $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ при воздействии NO_2 (50 ppm) под УФ-освещением [137]

Исследование [139] описывает получение аккордеоноподобного $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ путем удаления слоев алюминия из Ti_3AlC_2 и синтез иерархических нанокompозитов $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ гидротермальным методом. Используя метод Брунауэра-Эммета-Теллера, было обнаружено, что у нанокompозитов $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ удельная поверхность составляет около $22.08 \text{ м}^2/\text{г}$, с размером пор в основном 11.1 нм. Полученный нанокompозит позволяет эффективно адсорбировать и детектировать различные газы-аналиты. Нанокompозит $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ проявляет высокую чувствительность на 99 ppm триэтиламина в 66 раз лучше, чем чистые листы $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ и ZnO при рабочей температуре 160°C , что на 60°C ниже, чем у ZnO . Авторами показано, что полученный сенсор стабилен при высокой влажности (до 75%) и сохраняет свою

газочувствительность в течение 30 дней. Хорошие сенсорные свойства авторы объясняют мезопористой микроструктурой с большой удельной поверхностью, которая обеспечивает обильные газотранспортные каналы и активные участки адсорбции газа. Кроме этого, наногетеропереходы между ZnO и нанокристаллами максена $Ti_3C_2T_x$ обеспечивают идеальные каналы для переноса носителей заряда.

В статье Liu и др. [140] также изучается влияние допирования оксида цинка небольшими количествами деламинарованного максена $Ti_3C_2T_x$ на его чувствительность к диоксиду азота. Для получения композита ZnO/ $Ti_3C_2T_x$ в виде сферических пористых частиц в дисперсию максена в этиленгликоле добавлялся хлорид цинка, ацетат и цитрат натрия, после чего выполнялся сольвотермальный синтез при температуре 200°C. Для композиционного материала ZnO/ $Ti_3C_2T_x$, оптимального с точки зрения авторов состава, содержащего 2 % $Ti_3C_2T_x$ и обладающего максимальной удельной площадью поверхности, изучена зависимость величины отклика на 10 ppm NO₂ от рабочей температуры в интервале 150-180°C. Установлено, что при температуре 160°C отклик в 1.4-2.9 раз выше по сравнению с таковыми, определенными для других температур, поэтому она была выбрана для изучения прочих закономерностей. Измерение откликов 10 ppm различных газов (CO, H₂S, NO₂, C₂H₅OH, NH₃, CH₂OH) показало, что материал ZnO/ $Ti_3C_2T_x$, полученный описанным методом, проявляет отличную селективность по отношению к NO₂.

Улучшение сенсорных характеристик ZnO (снижение рабочей температуры с 220 до 160°C, повышение отклика) при его модифицировании низким количеством малослойного $Ti_3C_2T_x$ авторы [140] связывают с повышением удельной площади поверхности и формированием мезопористой структуры, что позволяет обеспечить повышение числа активных сорбционных центров по сравнению с индивидуальным ZnO. Еще одним фактором является высокая электропроводность металлического характера, свойственная для слоев $Ti_3C_2T_x$, которая обеспечивает быстрый транспорт

носителей заряда. Поскольку пористые сферы ZnO закрепляются с обеих сторон слоев $Ti_3C_2T_x$, они могут играть роль канала переноса заряда, эффективно снижающего потенциальный барьер на границе зерен между сферами ZnO.

Сводные данные по хеморезистивным свойствам покрытий оксида цинка, модифицированных максенами, на основе литературных данных приведены в табл.5.

Таблица 5.

Суммарная таблица по хеморезистивным свойствам покрытий ZnO, модифицированных максенами на основе литературных данных

Состав композита	Метод синтеза	Форма и дисперсность частиц ZnO	Ана-лит	Концен-трация, ppm	Температу-ра детектиро-вания, °C	Отк-лик, R/R_a R_a/R^*	Ссы-лка
$Ti_3C_2T_x/ZnO$	Пиролиз ультразвуковым распылением	Смятая сфера, ~ 1 мкм	NO ₂	100	комнатная	41.9*	[133]
ZnO/ $Ti_3C_2T_x$	двухступенчатая электростатическая адсорбция	Сфера и наноллисты, ~ 3 мкм	формальдегид	100	комнатная	5.1	[134]
$Ti_3C_2T_x/ZnO$	сонохимический	наночастицы и нанопластины	NO ₂	20	комнатная	3.7*	[135]
ZnO/ $Ti_3C_2T_x$	сонохимический с микроволновой обработкой	наночастицы и нанопластины	NO ₂	10	300	42.7*	[136]
$Ti_3C_2T_x/ZnO$	из раствора (старение)	наностержни и наноллисты, 5-10 нм	NO ₂	200	комнатная	3.5*	[137]
ZnO/ $Ti_3C_2T_x$	гидротермальный	наносферы и наноллисты	ацетон	100	320	~15	[138]
ZnO/ $Ti_3C_2T_x$	гидротермальный	наноллисты, ~ 15 нм	триэтиламин	99	160	~84	[139]
ZnO/ $Ti_3C_2T_x$	сольвотермальный	Пористые сферы, 0.6-1 мкм	NO ₂	10	160	3.6*	[140]

В целом, можно констатировать, что декорирование оксида цинка максенами в ряде случаев приводит к формированию иерархически организованных и пористых 3D-структур со значительно большей удельной площадью поверхности по сравнению с индивидуальным ZnO. Кроме того, создаются дополнительные адсорбционные центры, повышение хеморезистивного отклика стимулируется гетеропереходами между полупроводниковыми наночастицами и слоями максена, обладающими металлической проводимостью, а также наблюдается большее сродство газообразных аналитов к поверхности нанокомпозитов за счет разнообразных функциональных групп, формирующихся на поверхности максенов. Сочетание положительных характеристик компонентов различной природы часто вызывает синергетический эффект и значительное изменение механизма детектирования. Тем не менее, исследования сосредоточены на изучении сенсорных свойств системы $\text{ZnO-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, в то время как информация об изменении сенсорных свойств материала на основе ZnO при введении других максенов в литературе отсутствует.

2.7. Заключение по разделу 2

Опираясь на выполненный литературный обзор, можно заключить, что проведено немалое количество исследований по изучению сенсорных свойств различных рецепторных наноматериалов на основе оксида цинка. Однако до сих пор проблемы низкой селективности и пагубного влияния влажности в атмосфере остаются одними из самых острых в этой области. Кроме того, для повышения энергоэффективности хемосенсоров, геометрия которых позволяет встраивание в устройства портативной электроники, ставит дополнительную цель уменьшения рабочей температуры элемента. Стоит отметить, что в настоящее время сформировалось понимание о некоторых направлениях, на которых стоит сконцентрировать внимание исследователям:

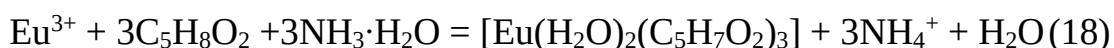
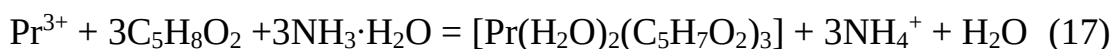
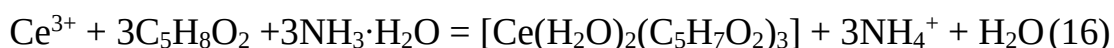
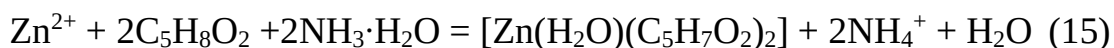
- (1) новые материалы, их структуры и морфологии, а также новые варианты гетеропереходов,
- (2) механизмы, которые управляют характеристиками детектирования газа.

Таким образом, в литературе присутствует достаточное количество работ по изучению сенсорных свойств различных рецепторных наноматериалов на основе оксида цинка, в которых показана эффективность создания дефектов структуры путем изменения морфологии (варьируя методы синтеза) и модифицирования полупроводниковыми оксидами РЗМ (содержащими катионы с большими радиусами и переменными степенями окисления), максенами и наночастицами благородных металлов. С целью реализации основанной на фундаментальных знаниях преимуществ газочувствительных материалов на основе полупроводниковых оксидов важно получить подробные и корректные взаимосвязи «синтез-структура-свойство», которые позволят тонко настраивать сенсорные свойства. Однако на данный момент универсальный механизм для выбора полупроводниковых оксидов и допантов к ним отсутствуют. Известно, что сенсорные характеристики сильно зависят от методов синтеза полупроводниковых оксидов металлов и нанокомпозитов на их основе, а также методов нанесения чувствительных слоев на датчики. Поэтому для оценки эффективности допирования различными компонентами представляется рациональным фиксация метода получения высокодисперсного оксида цинка, так как в литературе зачастую сравнение газочувствительности происходит для очень разных по микроструктуре и составу материалов на основе ZnO. Разнообразие же предложенных в диссертации модифицирующих компонентов связано с необходимостью систематического расширения базы знаний, включающих взаимосвязи «синтез-структура-свойство», для формирования широкого набора газочувствительных материалов для последующего использования в мультисенсорной системе для экспресс-анализа сложных газовых сред.

3. Экспериментальная часть

3.1. Реагенты и методика синтеза прекурсоров

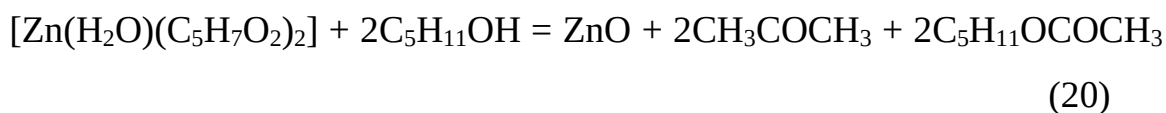
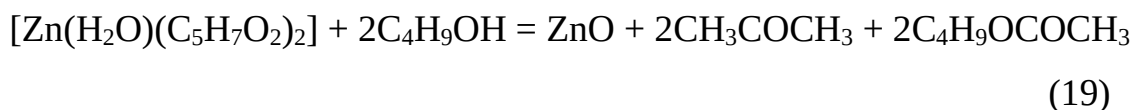
Для синтеза нанокристаллического оксида цинка и нанокомпозитов на его основе использовались прекурсоры металлов – гидраты ацетилацетонатов цинка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$, церия $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$, празеодима $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$ и европия $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$. Прекурсоры получены по реакциям 15-18 при взаимодействии нитратов соответствующих металлов (ос.ч., «ЛАННИТ») и ацетилацетона (х.ч., «ХИММЕД») в водно-спиртовой среде (95 об.% этанол – 5 об.% вода). Для синтеза прекурсоров редкоземельных элементов в качестве растворителя использовали дистиллированную воду. Депротонировали ацетилацетон 5%-м раствором гидрата аммиака (ос.ч., «ХИММЕД»). Сушку кристаллизовавшихся ацетилацетонатов металлов проводили при 50°C до постоянной массы.

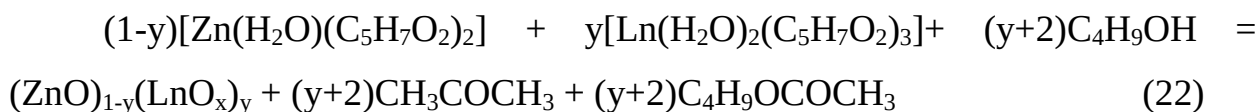


Аттестация полученных прекурсоров выполнялась с применением ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа.

3.2. Методики синтеза нанопорошков ZnO и композитов на его основе

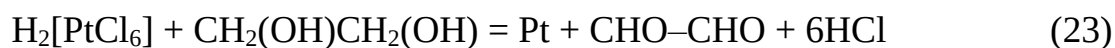
Синтез порошков состава ZnO и $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ (Ln = Ce, Pr, Eu, $x = 0.01, 0.03, 0.05$) проводили путем термической обработки растворов прекурсоров, содержащих гидраты ацетилацетонатов цинка и редкоземельных металлов, в органических растворителях при различных температурах и времени. При этом происходит деструкция прекурсоров в соответствии с реакциями (19-22).





В качестве высококипящих растворителей для получения наночастиц оксида цинка применялись *n*-бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ч.д.а., «ХИММЕД»), изоамиловый спирт $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (ч.д.а., «ХИММЕД»), и этиленгликоль $(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2$ (ч.д.а., «ТК СПЕКТР-ХИМ»). Синтез образцов, модифицированных оксидами церия, празеодима и европия проводили в среде *n*-бутанола. Полученные осадки состава ZnO и $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}$, $x = 0.01, 0.03, 0.05$) центрифугированием отделяли от маточного раствора (60–90 мин, 3500 об./мин) и трижды промывали этанолом для удаления органических фрагментов, сорбированных на поверхности нанопорошков. Далее образцы высушивали до постоянной массы при температуре 100–120°C и прокаливали на воздухе при температуре 350–400°C для удаления органических фрагментов, встроенных в структуру полученных нанопорошков. Выбор режима термообработки осуществлялся по данным синхронного ДТА/ДСК.

Декорирование полученного нанокристаллического оксида цинка наночастицами платины проводили с использованием раствора гексахлорплатината (IV) водорода $(\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, ч.д.а., «ТК АНТ») в этиленгликоле с концентрацией 0.015 моль/л по реакции (23) [141]. При интенсивном перемешивании и обработке в ультразвуковой ванне в платиносодержащий раствор добавляли навеску наноразмерного ZnO (синтезированного в этиленгликоле и *n*-бутаноле) для достижения необходимых мольных соотношений $\text{Zn}:\text{Pt}$ и получения стабильной дисперсии. Далее полученная дисперсия подвергалась термической обработке в глицериновой бане при температуре 145°C в течение 6 ч. На первых минутах синтеза наблюдалось изменение окраски раствора с бледно-оранжевой на темно-коричневую вследствие восстановления платины этиленгликолем.



После завершения термообработки полученный осадок отделяли с помощью центрифугирования (60 мин, 3500 об./мин) и трижды промывали этанолом для удаления примесных органических фрагментов. Полученный порошок ZnO-yPt ($y = 0.5, 1, 3$ % мол.) сушился на воздухе при температуре 100°C в течение 4 ч, а далее прокаливался при температуре 370°C в течение 1 ч на воздухе для удаления органических фрагментов, встроенных в структуру полученных порошков. Выбор режима термообработки осуществлялся по данным синхронного ДТА/ДСК.

Для синтеза нанокompозитов ZnO-yPd ($y=0.5, 1, 3$ % мол.) использован ZnO , полученный путем термической деструкции гидрата ацетилацетоната цинка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле. В качестве прекурсора наночастиц палладия использовали хлорид палладия (II) PdCl_2 (х.ч.) (ООО «SilverSalt» Санкт-Петербург, Россия). К дисперсии оксида цинка в этиленгликоле добавляли рассчитанное количество хлорида палладия (II) и подвергали термической обработке при 145°C в течение 6 ч (реакция 24).



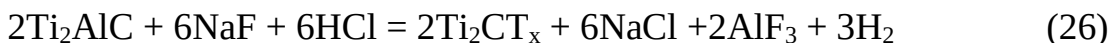
Полученные порошки нанокompозитов ZnO-Pd отделяли от маточного раствора путем центрифугирования, многократно промывали дистиллированной водой и этанолом для удаления примесных фрагментов и сушили при температуре 100°C до постоянной массы. Затем полученные порошки прокаливались при 400°C в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Выбор режима термообработки осуществлялся по данным синхронного ДТА/ДСК.

Для получения нанокompозита $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ на первой стадии проведено получение МАХ-фазы Ti_2AlC по методу синтеза из элементов (реакция 25) в защитном расплаве солей. Для этого осуществлялось смешение порошков титана (99,9%, Москва, Россия, Русхим), алюминия (99,2%, Москва, Россия, Русхим) и углерода (марки MPG-8, Technocarb, Челябинск, Россия) в мольном соотношении 2:1.2:0.8. Масса добавленного в качестве солевого компонента порошка KBr (99,9%, Москва, Россия, Русхим) была равна общей массе

порошков титана, алюминия и графита. Температура синтеза составляла 1000°C, а продолжительность составляла 5 ч. Аттестация полученного соединения произведена методами рентгенофазового анализа, растровой электронной спектроскопии с энергодисперсионным анализом.



С использованием полученного Ti_2AlC далее синтезирован многослойный максен Ti_2CT_x (где T_x – поверхностные функциональные группы, такие как $-\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$ и др.) путем селективного травления слоев алюминия в 1.2 М растворе NaF (99,9%, Москва, Россия, Реахим) в соляной кислоте ($\geq 99\%$, Москва, Россия, Sigma Tech) с концентрацией 6 моль/л при температуре 40°C в течение 24 ч (реакция 26). После выделения максена методом центрифугирования и промывки дистиллированной водой до значений pH около 6-7, его дисперсию в этаноле подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин; порошок выделяли и сушили в вакууме при 150°C.



Образцы композитов $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ с содержанием 1, 3 и 5 % мол. максена получали путем диспергирования навески максена в растворе прекурсора (моногидрата ацетилацетоната цинка в *n*-бутаноле) под действием ультразвука в течение 15 мин. Затем реакционную систему нагревали на масляной бане при $145 \pm 5^\circ\text{C}$ в круглодонной колбе с обратным холодильником. Продолжительность сольвотермальной обработки составляла 6 ч. Выбранные условия термообработки соответствовали таковым для получения индивидуального ZnO в среде *n*-бутанола. Полученный осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (3500 об./мин, 30 мин), многократно промывали дистиллированной водой и раствором этилового спирта (95 об.%), а затем сушили до постоянной массы в вакууме при температуре 100°C.

3.3. Оборудование

Фазовые составы полученных прекурсоров и нанокристаллических порошков исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker) в диапазоне 2θ 30° – 38° с разрешением 0.02° при накоплении

сигнала в точке в течение 2 с, а в диапазоне 2θ 5° – 80° - с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке 0.3 с. Средний размер кристаллитов рассчитывали методом hkl-анализа в программе TOPAS.

ИК-спектры прекурсоров и маточных растворов после синтеза ZnO и удаления твердой фазы регистрировались с помощью ИК-спектрометра «ИнфралЮМ ФТ-08» на стеклах KBr.

Термическое поведение образцов изучено с применением совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600 со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и скоростью потока воздуха $250\text{ мл}/\text{мин}$ в интервале температур от комнатной до 1000°C .

Удельную поверхность и распределение пор по размерам для порошков измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе QuantaChrome Nova 1200e. Перед измерениями образцы дегазировали в сушильной камере при 200°C в течение 16 ч. Поверхность порошков анализировалась многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Распределение пор по размерам рассчитывали методом Баррета–Джойнера–Халенды с использованием изотерм десорбции азота.

Микроструктуру поверхности полученных образцов изучали с помощью сканирующих электронно-ионных микроскопов FIB-SEM TESCAN AMBER, Carl Zeiss NVision 40 с приставкой для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-1011, а также с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (JEM-2100, JEOL, Ltd., при ускоряющем напряжении 200 кВ) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (X-MAXN OXFORD Instruments). Рецепторные слои изучены с применением атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью прибора Solver PRO-M, NT-MDT. При этом проводился также локальный анализ работы выхода электрона с помощью Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) (сканирование проводилось в полуконтактном режиме с помощью проводящих зондов NA_HR/ W_2C^+ из серии ETALON). Работа выхода определялась по разнице

между работой выхода кончика зонда и средним значением контактного потенциала с площади 1 мкм² [142]. Микрофотографии обрабатывали и рассчитывали средний размер частиц с помощью программы ImageJ [143].

Для образцов ZnO-Pt рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на спектрометре OMICRON ESCA+ (Omicron NanoTechnology) с алюминиевым анодом (энергия излучения 1486.6 эВ и мощность 252 Вт (14 кВ, 18 мА)).

Для образцов ZnO-Pd РФЭС выполнялся в сверхвысоковакуумной камере (базовое давление $\sim 5 \times 10^{-10}$ мбар), оснащенной источником рентгеновского излучения Mg Ka (энергия фотонов 1253.6 эВ) и полусферическим анализатором энергии Phoibos 150 (SPECS GmbH).

Для сканирования в широком диапазоне (обзора) использовалась энергия пропускания 100 эВ (шаг 1 эВ), а для измерений с высоким разрешением – энергия пропускания 20 эВ (шаг 0.1 эВ). Смещение пиков из-за видимой зарядки было откалибровано по пику углерода C1s, установленному на 284.8 эВ.

Спектры РФЭС, зарегистрированные для экспериментальных образцов, были проанализированы с помощью программного обеспечения CasaXPS (Casa Software Ltd). Концентрации элементов были получены из площади обнаруженных пиков для каждого элемента с использованием коэффициентов чувствительности (предоставленных производителем прибора).

3.4. Нанесение газочувствительных слоев на основе ZnO

Для формирования рецепторных слоев на основе полученных нанокристаллических материалов использовались три метода: *dip-coating*, *трафаретная печать* и *пневматическая микроэкструзионная печать*. Первый метод заключается в медленном погружении и извлечении подложки в/из суспензии нанокристаллического оксида цинка в изоамиловом спирте и последующем прокаливании полученного слоя на воздухе. Процедура повторялась до тех пор, пока не были получены проводящие покрытия ZnO. Во втором и третьем случаях готовились пасты путем растирания

синтезированных порошков (0.08 г) с этилцеллюлозой в терпинеоле (0.11 г) в агатовой ступке до формирования однородной стабильной вязкой суспензии. Полученные пасты наносились на специализированную подложку либо через трафарет (метод трафаретной печати), либо методом пневматической микроэкструзионной печати с использованием системы позиционирования EleksDraw XY Pen Plotter [142,144], совмещенной с компрессором, автоматическим дозатором и иглой 20G. Формирование покрытий с латеральными размерами 6х3 мм на лицевой поверхности типовой керамической модели (ООО «С-Компонент», рис.11), которая представляет собой пластину из Al_2O_3 ($R_a = 100$ и 400 нм) с нанесенными встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне, осуществлялось по заданной программе (скорость перемещения 10 мм/мин, разрешение 100 мкм) при давлении компрессора 2 атм. Полученное покрытие подвергалось сушке при температуре 100°C и последующей термообработке при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ в течение 2 ч для удаления органических компонентов.



Рис. 11. Схема специализированного датчика для изучения сенсорных свойств покрытий ZnO

3.5. Методика изучения сенсорных свойств полученных наноматериалов

Измерения сенсорных свойств проводились на специальной прецизионной установке (рис. 12). Газовая среда создавалась в кварцевой ячейке с помощью двух контроллеров расхода газа Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 100 и 200 мл/мин. Стабильность создаваемого

потока газа составляла ± 0.5 мл/мин. Температура сенсорного элемента контролировалась с помощью платинового микронагревателя на оборотной стороне подложки.

Полученные 2D-наноматериалы изучались на чувствительность к различным газам–аналитам: H_2 , CH_4 , CO , NH_3 и NO_2 , а также к представителям летучих органических соединений (ЛОС) – бензолу, ацетону, этанолу. Для получения необходимой относительной влажности использовалась специальная система барботирования и дистиллированная вода. Постоянная температура поддерживалась с помощью термо/криостата Biosan CH3-150. Относительная влажность измерялась контролировалась проточным гигрометром ИВТМ-7 К («Эксис», г. Зеленоград). Сопротивление оксидных пленок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter) с верхним пределом 1 ГОм.

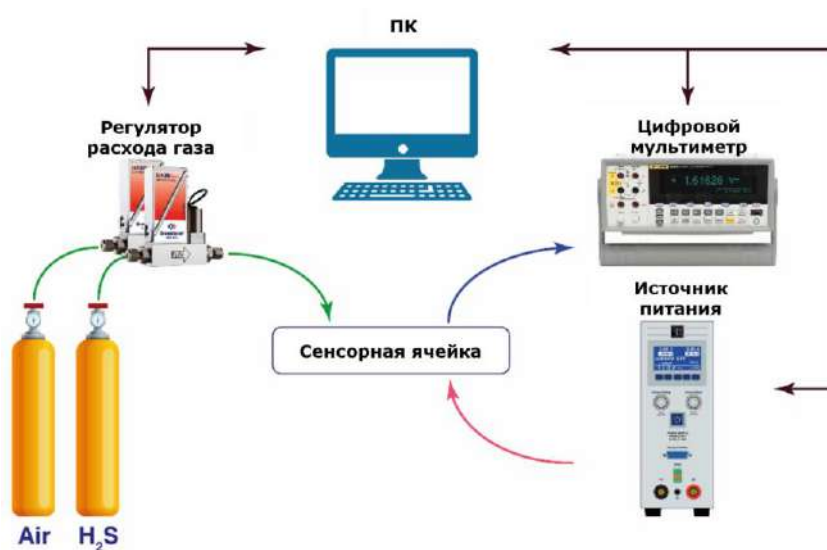


Рис. 12. Схема специальной прецизионной установки для изучения сенсорных свойств покрытий

Отклики на H_2 , CH_4 , CO и ЛОС вычисляли по следующим формулам:

При детектировании при повышенных температурах:

$$S_1 = R_{Air}/R_{gas} \quad (27)$$

где R_{air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха; R_{gas} – сопротивление оксидной пленки в среде газо–воздушной смеси с заданной концентрацией аналита.

Отклики на NO_2 вычисляли по формуле:

$$S_2 = R_{\text{NO}_2}/R_{\text{Air}} \quad (28)$$

где R_{NO_2} – сопротивление оксидной пленки в среде с заданной концентрацией NO_2 ; R_{air} – сопротивление оксидной пленки в среде синтетического воздуха.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Влияние природы растворителя и условий синтеза на характеристики нанокристаллического оксида цинка

4.1.1. Синтез ZnO в среде *n*-бутилового спирта и изучение его сенсорных свойств¹

Получение нанокристаллического ZnO проводилось путем термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка (0.2 моль/л) в *n*-бутаноле в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке. Температура глицериновой бани поддерживалась при значениях, заведомо превышающих температуру кипения *n*-бутанола ($T_{\text{кип}}=117^{\circ}\text{C}$), 125, 145, 165, $185\pm 5^{\circ}\text{C}$ для различных экспериментов (табл. 6), время выдержки составляло 2, 4 и 6 ч.

Отделение твердой фазы от реакционной среды осуществляли центрифугированием (3500 об./мин, 35 мин), затем порошок трехкратно промывали этанолом для удаления органических примесей с последующим центрифугированием в тех же условиях. Полученные образцы сушили до постоянной массы при температуре 100°C на воздухе.

Для изучения особенностей механизма деструкции растворенного в *n*-бутаноле прекурсора с образованием оксида цинка проанализированы ИК-спектры маточных растворов после удаления из них твердой фазы. Обнаружено, что изменения условий термообработки не оказывают влияния на механизм процесса. В ИК-спектрах помимо полос поглощения координированного ацетилацетонатного лиганда [$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})$ при 1522 см^{-1} и $\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$ при 1589 см^{-1}] присутствуют интенсивные полосы поглощения карбонильной группы продуктов деструкции хелатного лиганда – ацетона и бутилацетата: при 1720 см^{-1} и 1744 см^{-1} соответственно. Следов некоординированного ацетилацетона $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ не найдено,

¹ При подготовке данного раздела использована статья автора:
Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1519.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>

свидетельствующего о механизме формирования нанокристаллического оксида цинка путем лигандного обмена (рис. 13). То есть можно сделать вывод, что при термообработке раствора прекурсора при всех выбранных температурах и времени протекает процесс деструкции связи между β - и γ -атомами углерода хелатного лиганда (рис. 14).

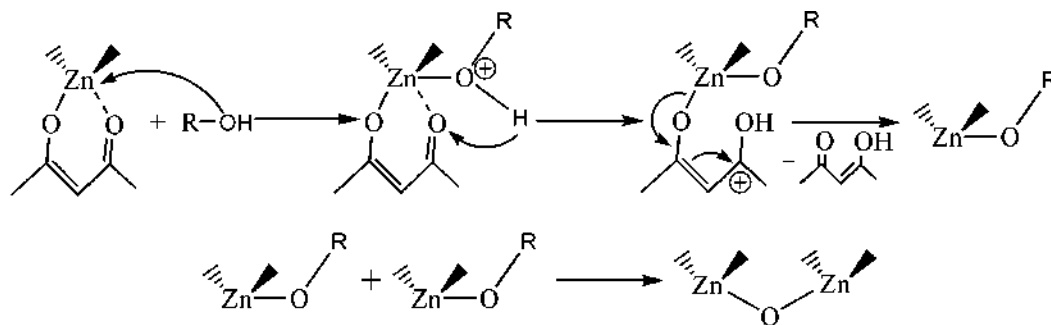


Рис. 13. Механизм формирования нанокристаллического оксида цинка путем лигандного обмена

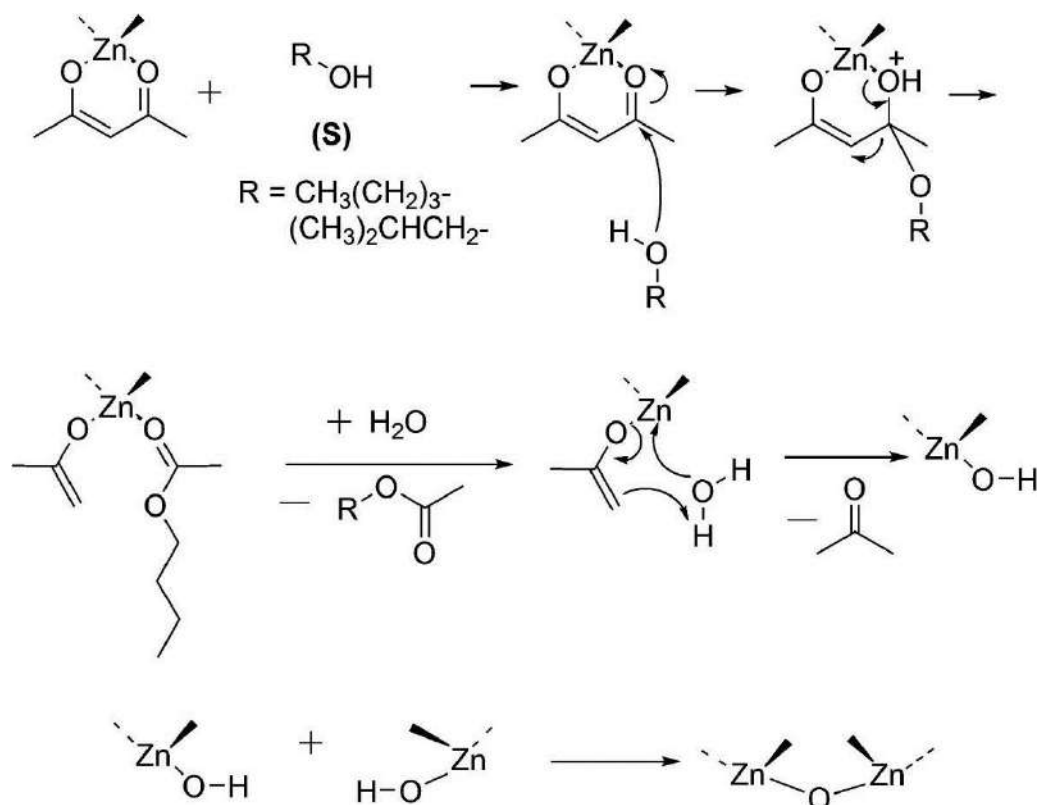


Рис. 14. Механизм формирования нанокристаллического оксида цинка путем деструкции связи между β - и γ -атомами углерода хелатного лиганда [145]

Изучение термического поведения полученных порошков ZnO в токе воздуха при температурах 20–1000°C (рис. 15, табл. 6) показало, что до 200–250°C наблюдается потеря массы порядка 0.5–1.5%, сопровождающаяся

широким эндотермическим эффектом, что можно отнести к удалению летучих компонентов, оставшихся после сушки. При более высоких температурах наблюдаются перекрывающиеся экзотермические эффекты с максимумами при 345, 377 и 390°C, вероятно, связанные с окислением органических компонентов, присутствующих в порошках ZnO. Суммарная потеря массы составляет 2–5%, причем наблюдается тенденция к снижению этого параметра по мере увеличения длительности термообработки раствора прекурсора.

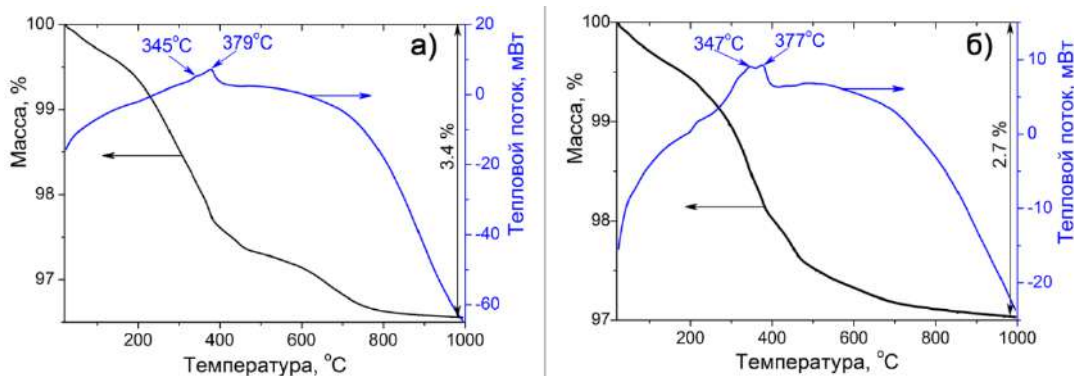


Рис. 15. Кривые ТГА (черные) и ДСК (синие) образцов ZnO, полученных в результате термической обработки прекурсора в *n*-бутаноле в течение 2 ч при температуре внешнего нагрева 125 (а) и 185°C (б)

Степень конверсии (α) прекурсора в оксид цинка рассчитывали с учетом массы выделенных из реакционной смеси порошков и потери массы при их нагреве до 1000°C в токе воздуха. Как видно из табл. 6, с увеличением длительности термообработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле при фиксированной температуре она увеличивается, причем наибольший прирост этой величины наблюдается при переходе от 2 к 4 ч нагрева. С увеличением температуры при фиксированном времени термообработки степень конверсии прекурсора с образованием ZnO нелинейно снижается. Это можно объяснить тем, что в случае значительного перегрева реакционной смеси преимущественной становится стадия образования зародышей, выделение которых не происходит при использованном режиме центрифугирования – для осаждения настолько мелких частиц необходимо использование большей угловой скорости.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков (рис. 16) показал, что для всех условий синтеза наблюдается формирование гексагональной кристаллической решетки вюрцита (PDF 01-070-8070). Существенное завышение интенсивности рефлекса (002) (для $\text{ZnO}_{(\text{hex})}$ $I_{100}/I_{002} = 1.38$ [37]) может свидетельствовать о текстурировании в материале. Рассчитанный по формуле Шеррера по рефлексу (100) средний размер кристаллитов, находится в интервале от 12 до 21 нм. При этом значения, полученные в результате расчета с использованием рефлекса (002), находятся в интервале 17–38 нм, что может свидетельствовать об анизотропном росте частиц ZnO . Установлено, что с увеличением времени нагрева реакционной смеси при заданной температуре происходит некоторое систематическое увеличение размеров кристаллитов, за исключением наибольшей температуры ($185 \pm 5^\circ\text{C}$).

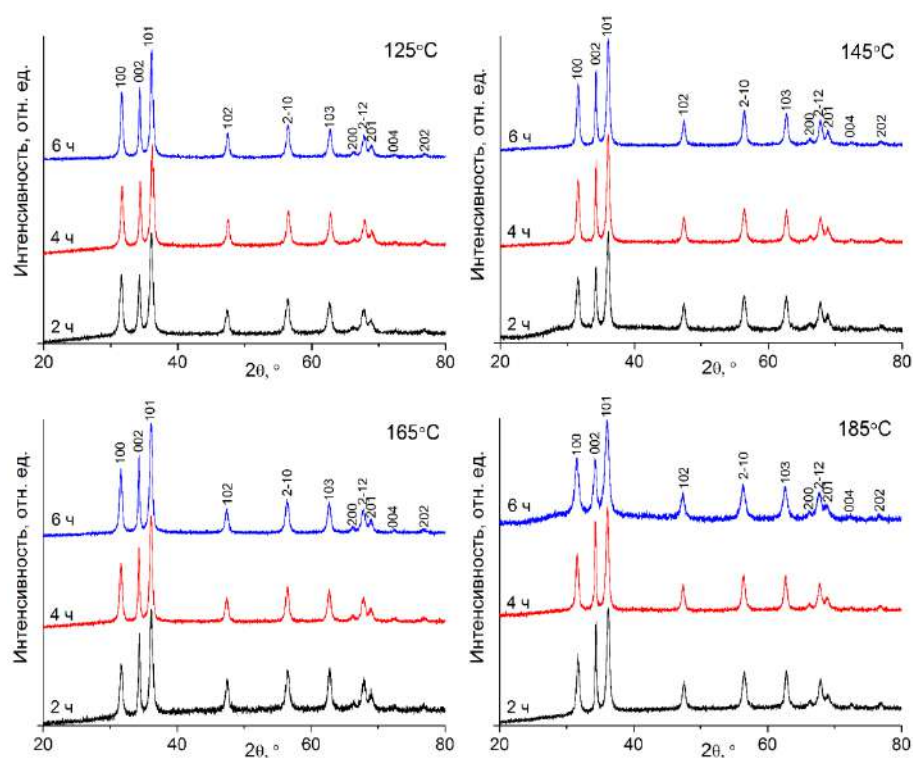


Рис. 16.
Рентгенограммы
нанокристаллических
порошков ZnO ,
полученных после
термической
обработки раствора
прекурсора в *n*-
бутаноле при
температурах
внешнего нагрева 125–
185°C в течение 2–6 ч

Таблица 6.

Условия термической обработки раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в н-бутаноле, в результате чего синтезировались образцы нанокристаллического ZnO, потеря массы Δm при их термическом анализе в токе воздуха, степень конверсии α прекурсора в оксид цинка, средний размер кристаллитов L_{100} и L_{002} , рассчитанный по формуле Шеррера по рефлексам (100) и (002), отношение интенсивностей этих рефлексов, средние диаметр $D_{ПЭМ}$ и длина частиц $L_{ПЭМ}$ по данным ПЭМ, а также размер агрегатов $D_{РЭМ}$ по данным РЭМ

Температура внешнего нагрева, °C	Время, ч	Δm , %	α , %	L_{100} , нм	L_{002} , нм	I_{100}/I_{002}	Форма	$D_{ПЭМ} \times L_{ПЭМ}$, нм	$D_{РЭМ}$, нм
125	2	3.4	2	17	23	1.1	Сфер.	20×22	34
	4	2.7	61	18	30	0.9	Стерж.	33×72	100
	6	2.6	71	21	32	1.0	Стерж.	–	122
145	2	3.6	7	17	28	0.8	Сфер./ Стерж.	20×35	35
	4	2.0	36	18	38	0.7	Стерж.	17×40	67
	6	2.1	60	16	38	0.8	Стерж.	20×53	66
165	2	3.8	1	17	32	0.7	Стерж.	–	48
	4	2.2	44	20	35	0.8	Стерж.	18×49	73
	6	1.9	61	19	35	0.9	Стерж.	22×52	71
185	2	2.7	9	12	35	0.7	Стерж.	17×41	62
	4	2.2	50	19	38	0.7	Стерж.	16×24	59
	6	5.0*	41	13	17	1.0	Стерж.	21×52	40

**Недостаточная длительность сушки при температуре 100 °C*

Изучение микроструктуры ZnO с применением ПЭМ для всех образцов показало (рис. 17), что частицы полученных нанопорошков агрегированы слабо. Для образцов, синтезированных при наиболее мягких условиях – при температуре 125°C (2 ч), сформировались частицы с формой, близкой к сферической, диаметром ~20–25 нм (табл. 6). Увеличение длительности термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка в *n*-бутаноле с 2 до 4 ч приводит к образованию стержнеобразных частиц. Увеличение температуры масляной бани до 145°C приводит к тому, что уже через 2 ч термообработки в образце помимо сферических частиц образуются также и стержнеобразные. При более высоких температурах нагрева (165 и 185°C) уже при наименьшей длительности процесса (2 ч) сформировались вытянутые частицы ZnO.

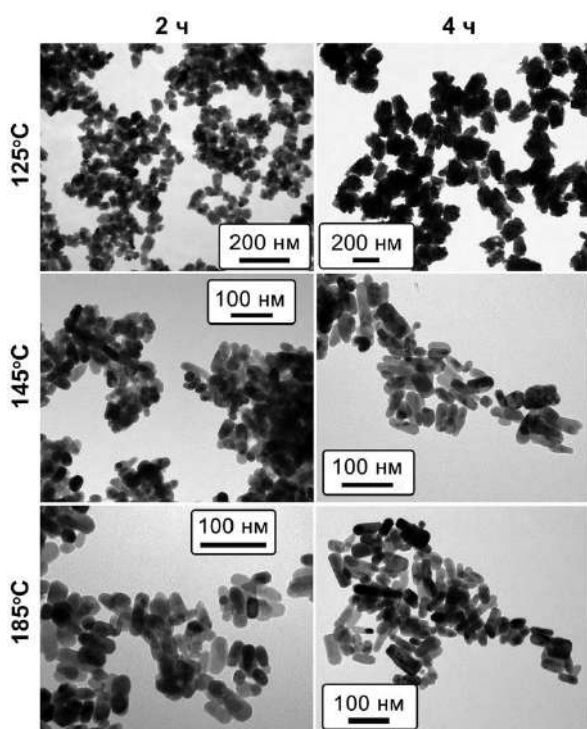


Рис. 17. Микроструктура наночастиц ZnO (ПЭМ), полученных в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле в при температурах внешнего нагрева 125, 145 и 185°C в течение 2 и 4 ч

Данные растровой электронной микроскопии (рис. 18) подтверждают вывод о том, что увеличение температуры и времени термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле приводит к преобразованию формы частиц из сферической в стержневидную. В случае наиболее низкотемпературного эксперимента (125°C) для образцов, полученных при длительности процесса 4 ч, частицы формируют плотные агломераты с

формой в виде пучков диаметром 110–140 нм и длиной 140–160 нм, относительно слабо связанных между собой. При увеличении времени термообработки раствора прекурсора до 6 ч происходит еще большее структурирование – отдельные пучки из наностержней ZnO формируют двух- и трехъярусные вытянутые образования длиной до 270–450 нм. При увеличении температуры внешнего нагрева до 145 и 165°C такой самоорганизации полученных вытянутых наночастиц ZnO не наблюдается.

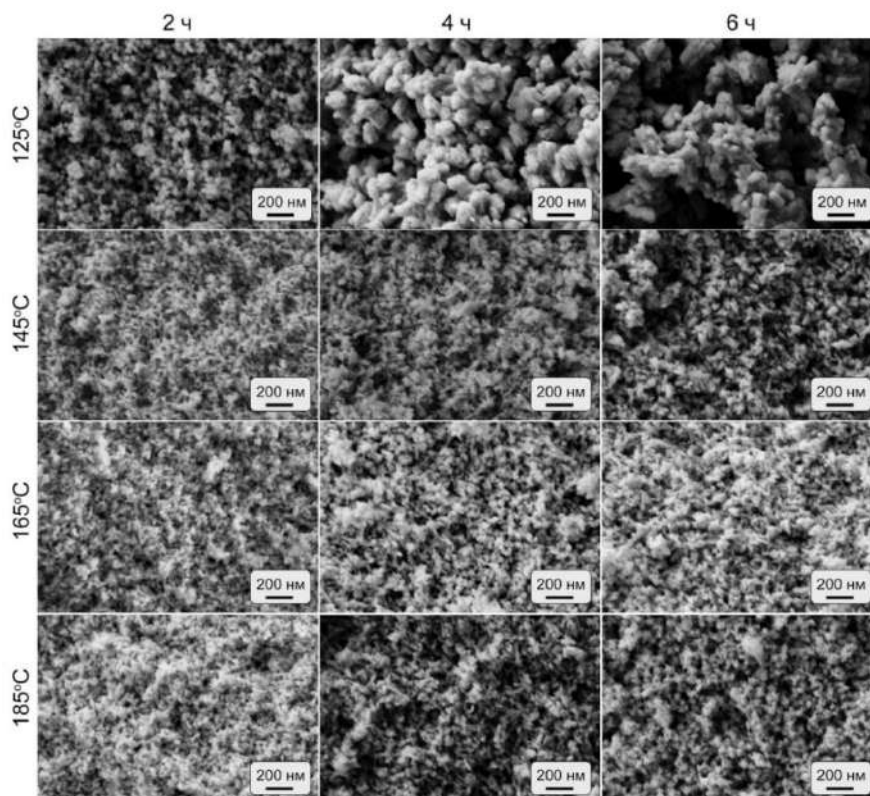


Рис. 18. Микроструктура агрегатов наночастиц ZnO (РЭМ), полученных в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле в при температурах внешнего нагрева 125, 145, 165 и 185°C в течение 2, 4 и 6 ч

Некоторую аномалию в изменении микроструктуры можно отметить для образцов, полученных при наибольшей температуре масляной бани 185°C: по мере увеличения времени термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле происходит не увеличение, а снижение размера частиц – как кристаллитов, так и агрегатов. При длительности термообработки 6 ч происходит также формирование агломератов, но гораздо

меньшего диаметра (35–65 нм) и менее плотных, чем это наблюдалось для образцов, полученных при температуре 125°C.

Для изучения газочувствительных свойств полученных порошков нанесены рецепторные слои методом трафаретной печати. Для этого использовались пасты на основе нанопорошков ZnO, полученных в результате термической обработки раствора прекурсора при 145°C (6 ч). Для этого к навескам нанопорошков ZnO (10 мг) добавлялось органическое связующее (раствор этилцеллюлозы в терпинеоле) до формирования при растирании в агатовой ступке стабильной вязкой суспензии. Полученные пасты через шаблон были нанесены на специализированные подложки (рис.11). После ступенчатой сушки при 50 и 100°C образцы прокаливались на воздухе при температуре 350°C в течение 1 ч для удаления органического связующего.

На рис. 19 представлена диаграмма селективности для ZnO с откликами на 100 ppm CO, H₂, NH₃, NO₂ и бензола. Показано, что индивидуальный ZnO проявляет высокую селективность к NO₂ особенно при низких и средних температурах 100–150°C: отклик на NO₂ равен 12.5–18.8, а отклик на другие газы аналиты не превысил 3.3 (NH₃). Наибольший отклик (S=18.8) на NO₂ зафиксирован при 125°C. При высоких температурах (200–300°C) отклик на H₂ не превысил 3.7 (при 200°C), NH₃ – 4.4 (при 250°C), бензол – 3.2 (при 250°C) и CO – 22.7 (при 225°C). Стоит отметить, что полученный отклик (S=22.7) на CO при 225°C достаточно высок и сравним с откликом на NO₂ при температуре 125 °C однако имеет обратный характер изменения проводимости при напуске аналита, что указывает на высокую селективность полученного чувствительного материала.

Кроме этого, для данного образца исследовано влияние повышенной влажности (RH=0-75%) при детектировании 20 ppm NO₂ (рис. 20) при рабочей температуре 125°C. Установлено, что при повышении влажности газовой смеси от 0 до 25% наблюдается уменьшение величины отклика рецепторного материала на 60%. Тем не менее, дальнейшее повышение RH до 75% не приводит к значительному изменению величины отклика, что является

важным с практической точки зрения, так как в реальных условиях определение газов-аналитов в большинстве случаев ведется при повышенной влажности.

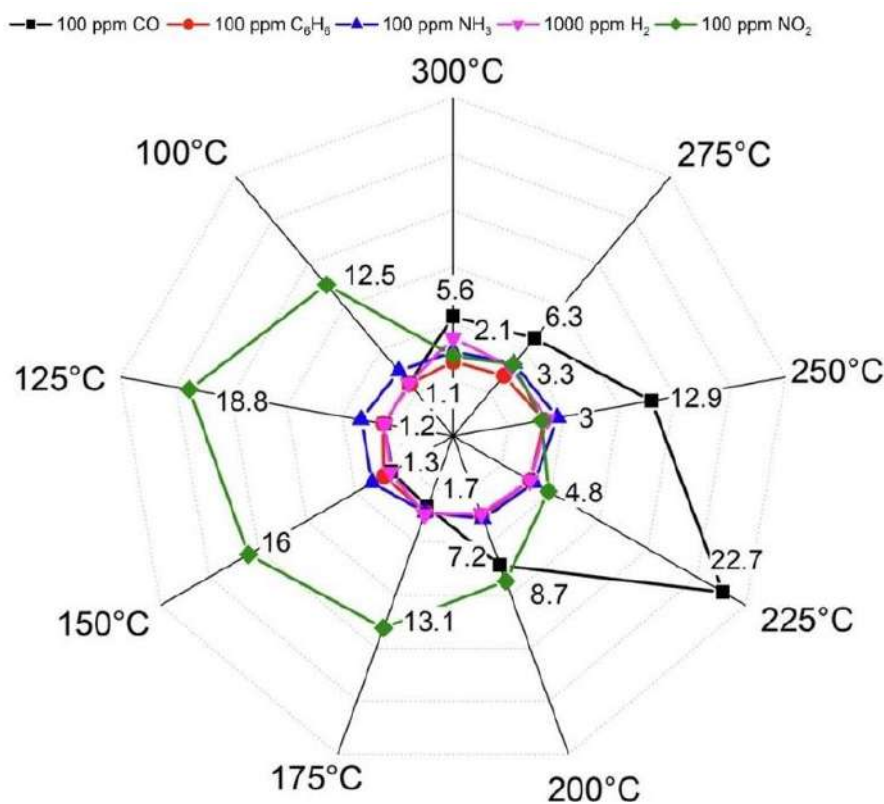


Рис. 19. Диаграмма селективности образца ZnO (145°C, 6 ч) при рабочих температурах детектирования 100–300°C

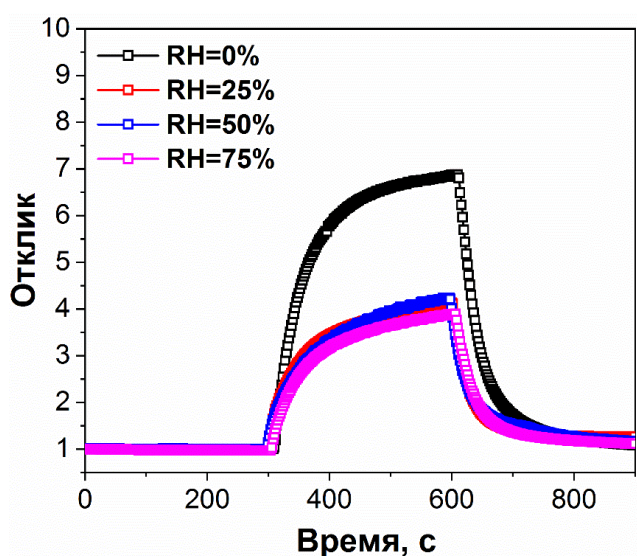


Рис. 20. Воспроизводимость сигнала при детектировании 20 ppm NO₂ при 125°C в атмосфере различной влажности (RH) для образца ZnO, синтезированного при 145°C в течение 6 ч в *n*-бутаноле

Таким образом, установлено, что при минимальной из использованных температур внешнего нагрева (125°C) длительность процесса существенно влияет на микроструктуру получаемого нанопорошка: в результате

термообработки в течение 2 ч образуются слабоагрегированные частицы ZnO с формой близкой к сферической, а при более длительном процессе наночастицы приобретают стреловидную форму и собираются в плотные агломераты, напоминающие по форме пучки. При более высоких температурах образование стреловидных частиц ZnO наблюдается уже при минимальной длительности (2 ч); при этом не отмечено формирование агломератов. На рентгенограммах всех полученных порошков отмечается текстурирование; расчет среднего размера кристаллитов по рефлексам (100) и (002) свидетельствует о существующей анизотропии их роста. По мере повышения температуры внешнего нагрева и длительности термообработки раствора прекурсора в *n*-бутаноле наблюдается некоторая тенденция к увеличению размера и кристаллитов, и частиц, однако при наибольшей температуре (185°C) она нарушается: при росте времени термообработки происходит некоторое увеличение дисперсности наночастиц ZnO.

Хеморезистивные газовые сенсоры, полученные методом трафаретной печати паст на основе ZnO, синтезированного в *n*-бутаноле (145°C, 6 ч), для которого установлена высокая селективность к NO₂ в диапазоне 100–150°C: отклик на 100 ppm NO₂ равен 12.5–18.8 с максимальным значением отклика при 125°C. Отклики на другие газы (CO, H₂, NH₃, бензол) при тех же температурах не превышают 3.3. При 225°C наблюдается отклик на CO (S=22.7), сравнимый с откликом на NO₂ при 125°C, однако имеет обратный характер изменения проводимости при напуске аналита.

Установлено, что образец не демонстрирует существенного изменения отклика во влажной среде при увеличении значения RH с 25 до 75%.

4.1.2. Синтез ZnO в среде изоамилового спирта и изучение его сенсорных свойств²

Синтез нанодисперсного оксида цинка осуществлялся в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ (0.2 моль/л) в изоамиловом спирте ($T_{\text{кип}}=132^\circ\text{C}$) в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке. Температура растворов поддерживалась масляной баней при значениях 120, 130 и $140\pm 5^\circ\text{C}$ для различных экспериментов (табл.7), время выдержки составляло 2, 15, 30, 45 и 60 мин.

Для определения степени превращения прекурсора в ZnO полученные суспензии подвергались центрифугированию (15000 об./мин, 30 мин), трижды промывались этанолом для удаления непрореагировавшего ацетилацетоната цинка и органических примесей с отделением твердой фазы путем центрифугирования в указанных условиях. Далее полученные образцы ступенчато сушились при температурах 70 и 120°C до прекращения изменения массы. Как видно из данных табл. 7, уже через 15 мин после начала термообработки выход ZnO составлял 45–60%, а после 1 ч – превышал 85%, что значительно выше, чем это наблюдается при термической обработке при аналогичных параметрах эксперимента в *n*-бутаноле [145]. В целом, зависимость от температуры выражена слабо, по мере повышения температуры процесса можно отметить тенденцию к незначительному увеличению степени превращения $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в ZnO.

Для изучения особенностей механизма деструкции гидрата ацетилацетоната цинка записаны ИК–спектры маточного раствора после удаления твердой фазы (рис. 21).

² При подготовке данного раздела использована статья автора:
Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 11.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617110195>

Таблица 7.

Степень конверсии (в %) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в ZnO в зависимости от температуры и времени термообработки раствора прекурсора

Время, мин \ Температура, °C	2	15	30	45	60
120	44	54	69	74	86
130	20	44	71	74	85
140	46	61	73	76	-

Установлено, что в зависимости от температуры процесса различаются и продукты отщепления хелатного лиганда. Так, даже для минимальной температуры (120°C) и минимальном времени (2 мин) термообработки раствора в ИК–спектре помимо полос поглощения координированного ацетилацетонатного лиганда ($\{\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})\}$ при 1589 и $\{\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})\}$ при 1522 см^{-1}), несколько смещенных относительно исходного $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$, присутствуют слабые полосы поглощения карбонильных групп продуктов деструкции – ацетона и изоамилацетата – с максимумами при 1720 и 1744 см^{-1} .

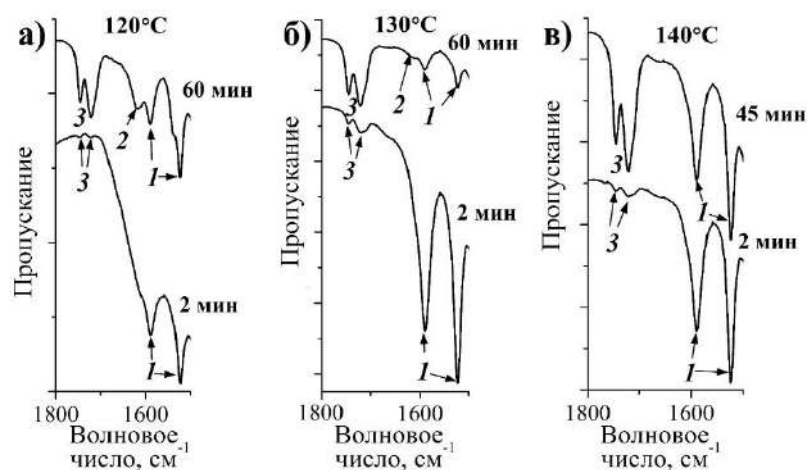


Рис.21. ИК-спектры маточных растворов, полученных в результате термической обработки при температурах 120 (а), 130 (б) и 140°C (в) растворов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в избытке изоамилового спирта после отделения сформировавшейся твердой фазы; 1 – полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ (1522 см^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ -групп (1590 см^{-1}) хелатного цикла координированного $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7^-$ -лиганда, 2 – $\text{C}=\text{C}$ -группы некоординированного ацетилацетона, 3 – карбонильных групп продуктов деструкции координированного хелатного лиганда – ацетона и изоамилацетата

В результате 60 мин нагрева при 120°C отмечен существенный рост интенсивности последних по сравнению с характеристическими полосами поглощения координированного $C_5H_7O_2^-$ -иона. Кроме того, следует отметить появление полосы поглощения при 1617 см^{-1} , которую можно отнести к $\nu(C=C)$ некоординированного $C_5H_8O_2$; удвоенная полоса поглощения $\nu(C=O)$ кето-формы при 1710 и 1730 см^{-1} , вероятно, перекрывается с достаточно широкими полосами поглощения карбонильных групп ацетона и изоамилацетата. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при температуре термообработки раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ 120°C преимущественно протекает процесс деструкции связи между β - и γ -атомами углерода в хелатном цикле, однако параллельно происходит и лигандный обмен между координированным $C_5H_7O_2^-$ -ионом и алкокси-фрагментами.

Для более высокой температуры термообработки раствора 130°C процесс лигандного обмена происходит значительно менее интенсивно – его наличие можно идентифицировать лишь по слабому плечу при $1610\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ для наиболее продолжительного синтеза. По виду ИК-спектра маточного раствора, полученного при максимальной температуре 140°C в течение 45 мин, можно говорить о том, что в этом случае происходит только деструкция координированного хелатного лиганда с образованием ацетона и изоамилацетата.

Вероятно, при минимальной из исследованных температуры (120°C) большое значение имеет величина диэлектрической постоянной изоамилового спирта – 15.3–15.6. Это значение меньше, чем для *n*- и изобутилового спиртов (17.7), для которых свойственно при кипячении растворов гидрата ацетилацетоната цинка расщепление связи $C^\beta\text{--}C^\gamma$ в координированном лиганде [30]. Однако существенно выше, по сравнению с трет-бутанолом (10.9), для которого при кипении в растворе происходит лигандный обмен [33]. То есть, при низкой температуре помимо основной реакции расщепления хелатного кольца координированного ацетилацетонатного лиганда из-за

меньшей диэлектрической постоянной изоамилового спирта протекает дополнительно реакция замены $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7^-$ -лиганда на алкокси-фрагмент с образованием свободного ацетилацетона. При максимальной же температуре 140°C реакция деструкции хелатного фрагмента становится единственной.

Рентгенофазовый анализ (рис. 22) промытого и высушенного твердого продукта свидетельствует, что при всех использованных температурах даже при минимальном времени термической обработки 2 мин образуется кристаллическая фаза гексагонального ZnO типа вюрцит (PDF 01-070-8070). Оценка средних размеров кристаллитов по формуле Шеррера показала (табл. 8), что изменение условий термообработки, включая увеличение длительности, не оказывает существенного влияния, полученные значения находятся в интервале 14–18 нм.

Выполненный термический анализ синтезированного наноразмерного оксида цинка в токе воздуха в интервале температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ показал, что несмотря на тщательную промывку и сушку в образцах присутствует от 3.2 до 6.9 масс.% органических компонентов, которые, очевидно, в некоторой степени предотвращают агрегацию наночастиц.

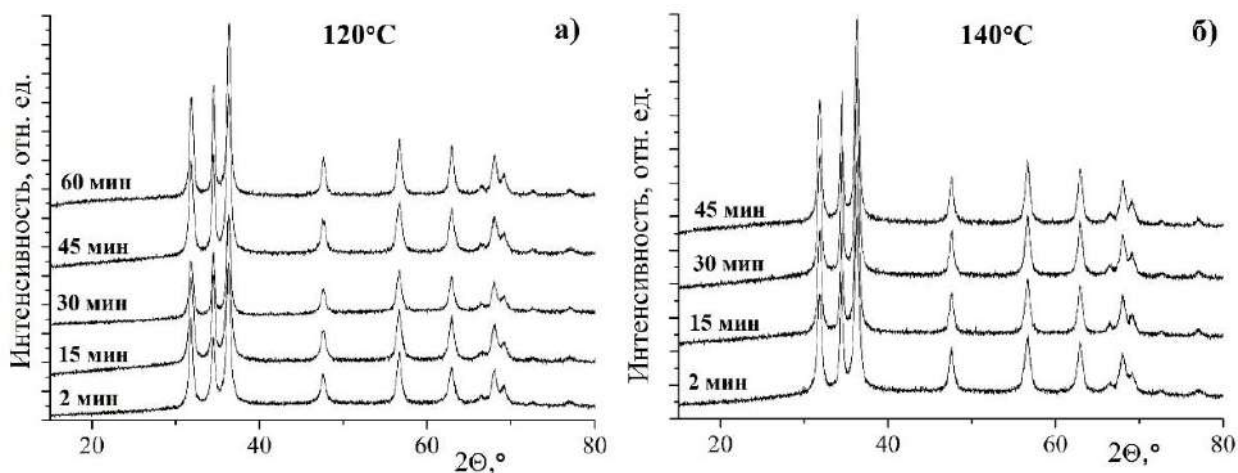


Рис. 22. Рентгенограммы порошков ZnO, полученных при термической обработке гидрата ацетилацетоната цинка в избытке изоамилового спирта при температурах 120°C (а) и 140°C (б) с различным временем синтеза

Как видно на рис. 23 и из данных табл. 8, по мере повышения температуры термообработки раствора и роста продолжительности процесса

наблюдается систематическое снижение значения потери массы. При этом наибольшая потеря массы сопровождается двумя перекрывающимися экзотермическими эффектами с максимумами при температурах 330–340°C и 372–375°C; ужесточение условий синтеза ZnO приводит к снижению интенсивности первого теплового эффекта и увеличению второго.

Таблица 8.

Средний размер кристаллитов L полученного ZnO, оцененный по формуле Шеррера, потеря массы Δm в результате ДСК/ДТА/ТГА в токе воздуха в интервале температур 20–1000 °C и температура максимумов экзотермических эффектов T_{max}

Температура, °C	Время т/о, мин	L , нм	Δm , %	T_{max} , °C
120	2	18	6.85	339, 372
	15	14	4.62	332, 372
	30	15	4.97	329, 372, 560*
	45	15	3.82	342, 372, 486*
	60	17	3.19	372
140	2	14	5.09	375, 498*
	15	17	4.17	375, 493*
	30	17	4.03	375, 486*
	45	17	3.75	375, 484*

*Слабый и уширенный максимум

Кроме того, необходимо отметить, что для образцов оксида цинка, полученных при минимальных температурах и времени термообработки, изменение массы преимущественно заканчивается при температурах <400–450°C, для образцов же, полученных при больших температуре и времени эксперимента наблюдается медленное и постепенное падение массы навески вплоть до температур 800–900°C, что может свидетельствовать о более плотном структурировании агрегатов ZnO.

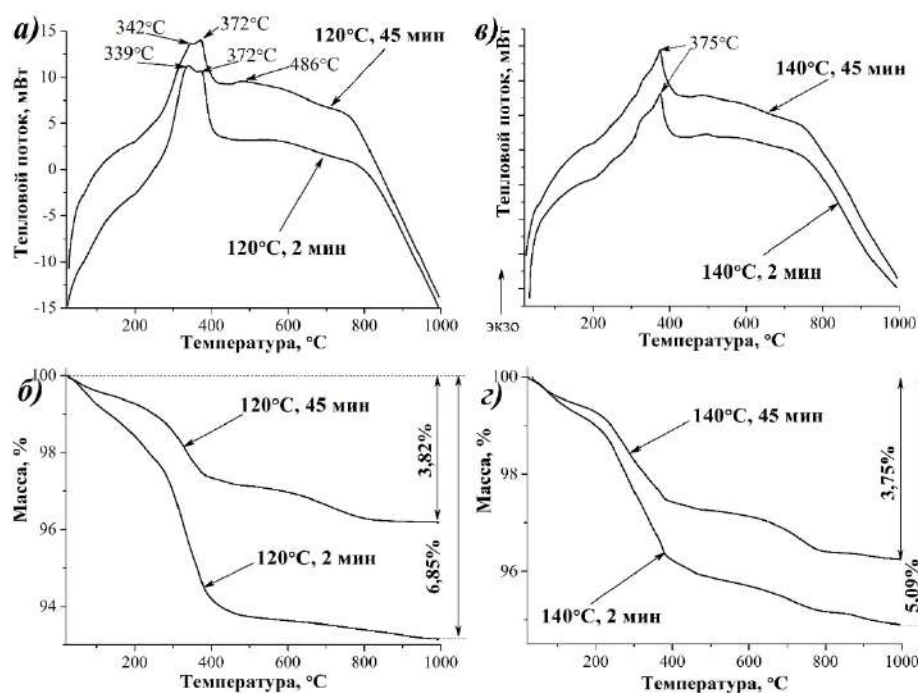


Рис. 23. Кривые ДСК (а, в) и ТГА (б, г) образцов ZnO, полученных в результате термической обработки раствора прекурсора в изоамиловом спирте при температуре 120 (а, б) и 140°C (в, г) в течение 2 и 45 мин

Изучение микроструктуры частиц ZnO с применением ПЭМ (рис.24) показало, что образовавшиеся частицы имеют форму, близкую к сферической, и диаметр <20 нм. При этом во всех образцах они сильно агломерированы. Из микрофотографий установлено, что при увеличении длительности процесса форма агрегатов изменяется со сферической на овально-вытянутую, схожую с «жемчужной нитью»; размер частиц незначительно растет до ~23 нм.

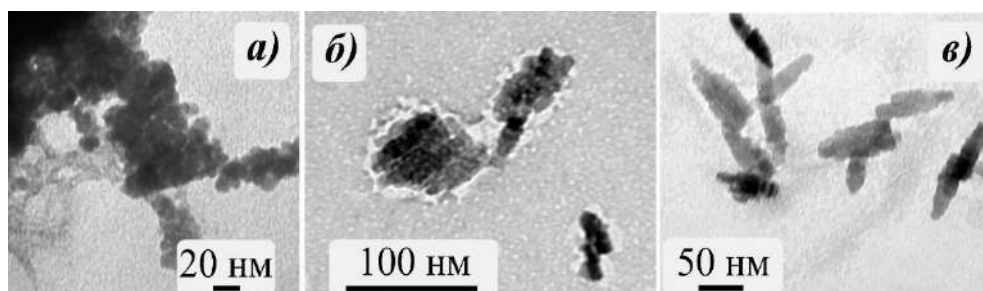


Рис. 24. Микрофотографии ПЭМ порошков ZnO, полученных при термообработке раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в изоамиловом спирте при температуре 120°C в течение 2 (а), 15 (б) и 30 мин (в)

Растровая электронная микроскопия (рис. 25) дает представление о микроструктуре агрегатов частиц ZnO, сформированных в результате

агломерации наночастиц при высушивании суспензий. Как видно, наночастицы ZnO, полученные при минимальном времени термообработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка, при удалении жидкой дисперсионной среды формируют вытянутые, чечевицеобразные агрегаты размером до 200–300 нм. Причем при большем увеличении становится понятно, что формирующие крупные частицы продолговатые образования составлены из мелких частичек диаметром 15–20 нм. Повышение времени термообработки приводит к формированию сферических малопористых агрегатов, размер которых лежит в интервале 80–200 нм. Размер же частиц, образующих эти агломераты, не увеличивается и находится в интервале 15–22 нм.

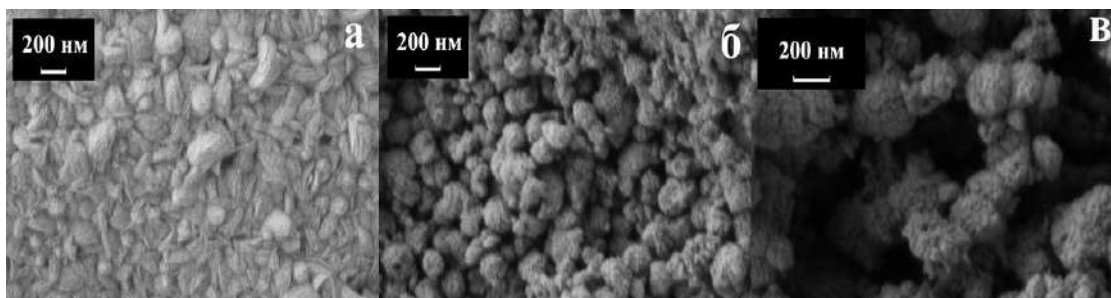


Рис. 25. Микроструктура агрегатов ZnO, составляющих порошки, полученные при температуре термообработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в изоамиловом спирте 120°C в течение 2 (а), 30 (б) и 60 мин (в)

С использованием реакционных систем, полученных при термообработке растворов $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в изоамиловом спирте, методом dip-coating на стеклянные подложки нанесены пленки оксида цинка (10 слоев). Скорости погружения подложки в золь оксида цинка и извлечения из него составили 10 мм/мин. Далее образцы высушивались при температуре 120°C и подвергались термической обработке на воздухе при температуре 400°C (1 ч).

Покрyтия, полученные при разной температуре обработки раствора прекурсора, изучены методом атомно-силовой микроскопии (рис. 26). На микрофотографиях образцов видно, что наночастицы организованы в агломераты размером от 80 до 300 нм. Установлено, что при увеличении

температуры термообработки раствора прекурсора структура пленок становится менее равномерной – формируются крупные агрегаты, состоящие из частиц с диаметром 50–150 нм, и повышается перепад высот.

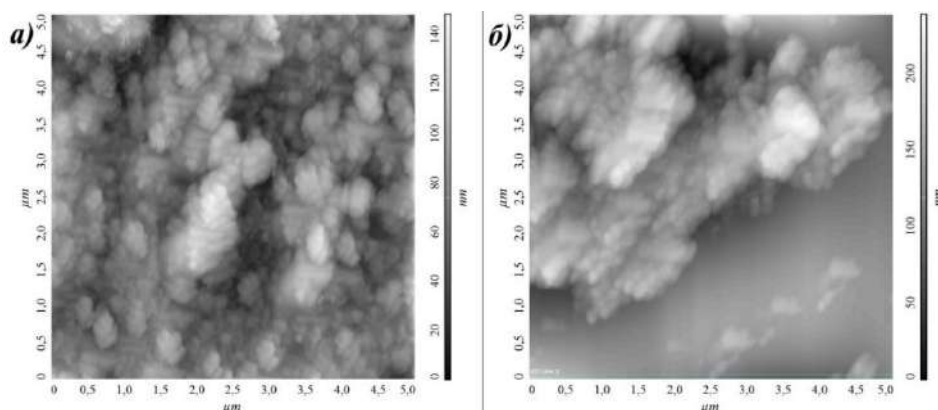


Рис. 26. Морфология поверхности покрытий ZnO, нанесенных методом dip-coating с применением суспензий, полученных при термообработке раствора прекурсора в изоамиловом спирте в течение 45 мин при 120 (а) и 140°C (б)

Для крайних точек по температуре синтеза ZnO (120 и 140°C) микроструктура нанесенных на стеклянные подложки оксидных покрытий исследовалась методом растровой электронной микроскопии (рис. 27, 28).

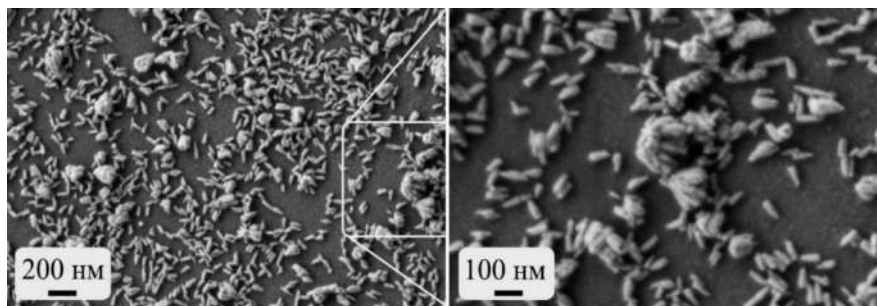


Рис. 27. Микроструктура покрытия ZnO, полученного на основе дисперсии, термообработанной при температуре 120°C в течение 60 мин

Для образцов суспензий ZnO, полученных при температуре 120°C, установлено, что длительная термообработка гидрата ацетилацетоната цинка в изоамиловом спирте при указанной температуре (60 мин) приводит к структурированию ZnO в виде вытянутых усеченных конусов длиной 50–80 нм и диаметром узкого конца 14–16 нм и широкого – 22–25 нм. Такая форма позволяет в результате самоорганизации при агрегации на плоскости образовывать структуры, похожие на бутон цветка (рис. 27), а при

высушивании промытого порошка – составлять плотные сферические агрегаты диаметром до 200 нм, которые отмечены на рис. 25.

Отличительной особенностью микроструктуры покрытия ZnO , нанесенного из суспензии, полученной при наибольшей температуре (140°C) является то, что уже на начальном этапе формируются рыхлые и крупные агрегаты размером 1–6 мкм (рис. 28), между которыми на поверхности стеклянных подложек присутствует относительно однородный слой мелких, слабо агломерированных частиц диаметром 20–30 нм. При этом уже через 15 мин термообработки при 140°C формируются существенно более плотные агрегаты.

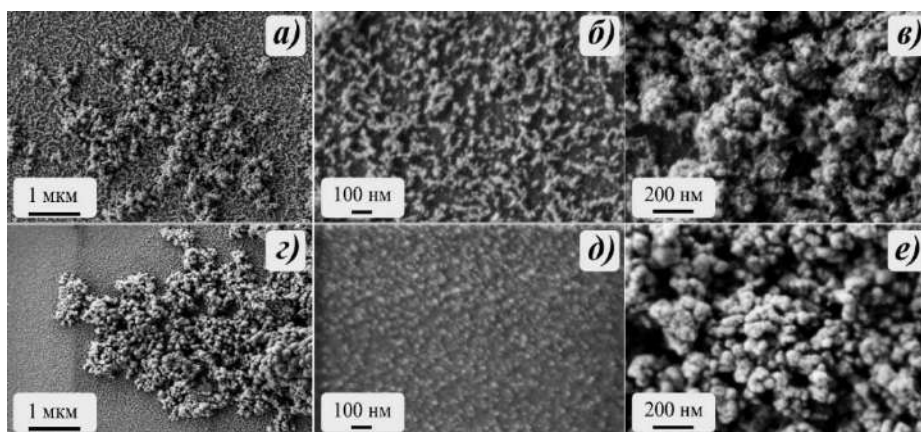


Рис. 28. Микроструктура покрытий ZnO , полученных на основе суспензий, термообработанных при температуре 140°C в течение 2 (а–в) и 15 мин (г–е): поверхность между агрегатами (б, д) и самих агрегатов (в, е)

Для изучения возможностей детектирования различных газов-аналитов на специализированную Al_2O_3 -подложку с платиновыми встречно–штыревыми электродами и микронагревателем (рис. 11) нанесено 10-слойное покрытие ZnO с применением одной из наиболее стабильных дисперсий (термообработка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в изоамиловом спирте при температуре 130°C в течение 2 мин). Установлено, что отклики на 1% водорода и 4 ppm диоксида азота начинают наблюдаться при рабочей температуре 150°C . При этом по мере повышения температуры детектирования отклик $R_{\text{air}}/R_{\text{H}_2}$ на 1% водорода растет и при рабочей температуре 300°C составляет 58 (рис. 29 а); время отклика – 30 с.

При детектировании же диоксида азота зависимость отклика от рабочей температуры сенсора имеет максимум при 200°C: значение $R_{\text{NO}_2}/R_{\text{air}}$ составляло 15. При температуре 300°C происходит снижение максимального отклика почти на порядок до значения 1.9 – рис. 29 б.

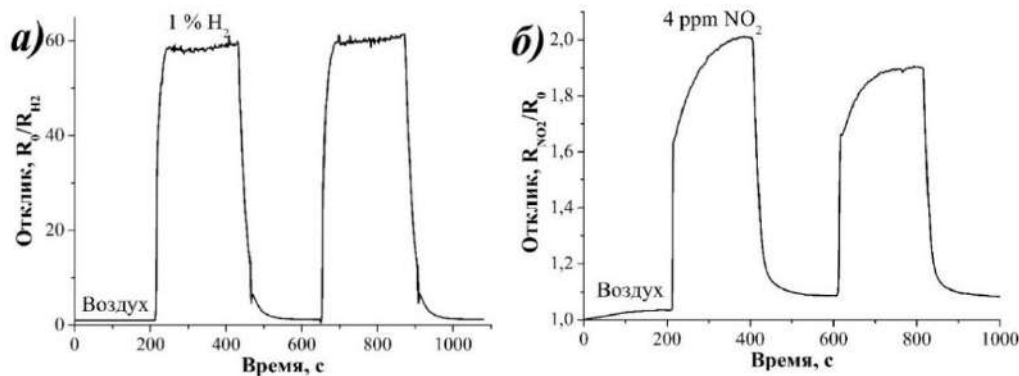


Рис. 29. Отклики образца с чувствительным слоем наноструктурированного ZnO, синтезированного при термической деструкции $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в изоамиловом спирте при температуре 130°C (2 мин) на 1% водорода (а) и 4 ppm NO_2 (б); температура детектирования 300°C

Таким образом, установлено, что при минимальной из использованных температур 120°C термообработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ помимо деструкции координированного ацетилацетонатного лиганда (разрыва C–C-связи между β - и γ -атомами углерода хелатного кольца с образованием ацетона и изоамилацетата) протекает также реакция лигандного обмена с выделением свободного ацетилацетона. По мере повышения температуры термообработки раствора увеличивается доля первого процесса и нивелирование второго при температуре 140°C.

Рентгенофазовый анализ полученного ZnO показал, что даже при наиболее мягких условиях термообработки раствора прекурсора (120°C, 2 мин) образуется кристаллический продукт со структурой вюрцита. Размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, составляет 14–18 нм.

По данным ПЭМ, для температуры термообработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ 120°C по мере увеличения продолжительности процесса происходит самоорганизация сферических наночастиц ZnO в вытянутые.

Изучение микроструктуры слоев ZnO методами АСМ и РЭМ показали, что при увеличении времени деструкции $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в изоамиловом спирте при 120°C существенно увеличивается сплошность слоя ZnO, для наибольшей продолжительности синтеза (60 мин) отмечено образование вытянутых частиц ZnO в форме усеченных конусов длиной 50–80 нм и диаметром 14–16 и 22–25 нм для узкого и широкого оснований соответственно. Для наибольшей температуры деструкции прекурсора в растворе (140°C) наблюдается значительное увеличение сплошности слоя ZnO даже для минимальном времени (2 мин).

Полученный нанокристаллический оксид цинка апробирован в качестве газочувствительного материала в составе хеморезистивного датчика. Показано, что нанесенное методом dip-coating десятислойное покрытие при рабочей температуре 300°C имеет высокую чувствительность на 1% водорода ($R_{\text{air}}/R_{\text{H}_2}$ составил 58), а также позволяет детектировать 4 ppm NO_2 с чувствительностью $R_{\text{NO}_2}/R_{\text{air}}$ 15 и 1.9 для рабочих температур 200 и 300°C соответственно.

4.1.3. Синтез ZnO в среде этиленгликоля и изучение его сенсорных свойств³

Синтез нанокристаллического оксида цинка осуществляли путем термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка (0.2 моль/л) в избытке этиленгликоля в круглодонной колбе с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке. Постоянную температуру поддерживали с помощью глицериновой бани (125, 145, 165, 185°C – для различных синтезов), время термообработки составляло 2, 4 и 6 ч. Для отделения нанодисперсного оксида цинка от реакционной среды суспензии подвергали центрифугированию (3500 об./мин, 60 мин), трехкратно промывали этанолом для удаления примесной органической фазы и снова центрифугировали в тех же условиях. Далее полученные образцы подвергались ступенчатой сушке при температуре 60°C, а затем при 100°C до постоянной массы.

Для изучения особенностей механизма деструкции раствора прекурсора в этиленгликоле записаны ИК-спектры маточных растворов после удаления твердой фазы. Анализ полученных спектров показал, что во всех образцах присутствуют интенсивные полосы поглощения карбонильных групп продуктов деструкции исходного прекурсора – ацетона и этиленгликольдиацетата: 1725 и 1738 см⁻¹; 1654 см⁻¹ соответственно. Стоит отметить, что слабые характеристические полосы поглощения координированного ацетилацетонатного-иона ($\{\nu(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})\}$ при 1589 см⁻¹ и $\{\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{O})\}$ при 1522 см⁻¹) наблюдаются только для образцов, которые были получены при минимальной температуре синтеза 125°C с временем термообработки 2 и 4 ч. При более жестких условиях синтеза (температура реакционной среды выше 145°C) полос поглощения координированного ацетилацетона не наблюдается, как и полос поглощений, соответствующих некоординированному ацетилацетону ($\nu(\text{C}=\text{C})$ 1622 см⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1710 и 1729 см⁻¹). Таким образом, что при высоких температурах и

³ При подготовке данного раздела использована статья автора: Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 7756. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>

продолжительной термической обработке раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в этиленгликоле протекает процесс деструкции связи между β - и γ -атомами углерода в хелатном лиганде, однако при 125°C (2 и 4 ч) возможно и частичное присутствие координированного $\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7^-$ -иона, что связано с недостаточным временем термообработки.

Изучение термического поведения образцов полученного нанокристаллического оксида цинка в токе воздуха $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ показывает (рис. 30, табл. 9), что до температуры $\sim 200^\circ\text{C}$ происходит незначительная потеря массы порядка $0.7\text{--}3.7\%$, сопровождающаяся эндотермическим эффектом, что может быть связано с десорбцией летучих компонентов. При более высоких температурах наблюдается ярко выраженные экзотермические эффекты с максимумами при 295 , 309 и 390°C с потерей массы порядка $3.1\text{--}6.6\%$, что относится к выгоранию органических фрагментов, встроенных в структуру высокодисперсного оксида цинка. Суммарная потеря массы для всех синтезированных порошков оксида цинка лежит в диапазоне от 3.3 до 13.2% , при этом наблюдается тенденция к уменьшению данного параметра при увеличении температуры синтеза нанокристаллических порошков. Необходимо отметить, что при всех условиях синтеза термограммы полученного нанокристаллического оксида цинка очень схожи, что также подтверждает вывод об идентичности механизмов протекающих реакций.

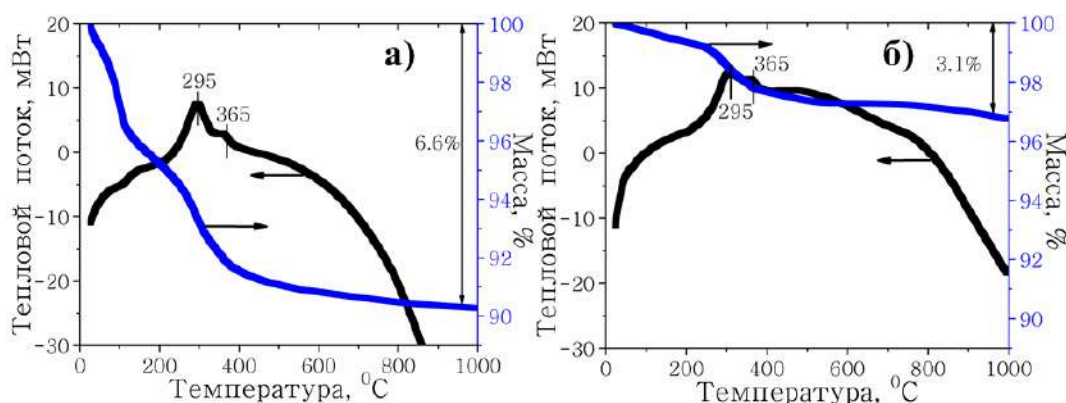


Рис. 30. Кривые ТГА (синие) и ДСК (черные) образцов ZnO , полученных в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в этиленгликоле при температурах 125°C (а) и 185°C (б) в течение 6 ч

Степень превращения (α) прекурсора в оксид цинка рассчитывали, исходя из практического выхода полученных продуктов, с учетом потери массы, зафиксированной с помощью ДСК-ТГА.

Как видно из табл. 9, с увеличением температуры и времени термообработки раствора прекурсора в этиленгликоле выход нанокристаллического оксида цинка растет. Так, при температуре термообработки 125°C степень конверсии прекурсора в продукт увеличивалась от 30 (2 ч) до 65% (6 ч). Максимальная степень конверсии (81%) наблюдалась при наиболее жестких условиях синтеза: при температуре 185°C и длительности 6 ч.

Рентгенофазовый анализ (рис. 31) всех синтезированных промытых и высушенных порошков нанокристаллического оксида цинка свидетельствует об образовании кристаллической фазы оксида цинка типа вюрцит (PDF 01-070-8070, гексагональная сингония, голоэдрическая группа $6/mmm$, пространственная группа симметрии – $R\bar{6}_3mc$). Параметры решетки $a = 3.25$ и $c = 5.21$ Å согласуются с литературными данными [146]: отношение $c/a = 1.60$ хорошо сходится с идеальными плотноупакованными гексагональными структурами $c/a = 1.63$. Незначительное отклонение от идеального значения можно объяснить меньшей степенью ионности связи и преобладанием ковалентной составляющей, в отличие от расчетной, где взаимодействие атомов рассматривается исключительно в электростатическом приближении, т.е. ионным. Оценка средних размеров кристаллитов, рассчитанная по методу Ритвельда, показывает, что для всех синтезированных порошков оксида цинка он находится в диапазоне от 8 до 32 нм. Для образцов, синтезированных при температурах 125 и 165°C, при увеличении времени синтеза размер кристаллитов растет, а для порошков, синтезированных при 145 и 185°C, происходит нелинейное изменение данного параметра. Некоторое отклонение интенсивности рефлекса (002) от литературного (для ZnO_{hex} $I_{100}/I_{002}=1.38$ [146]) свидетельствует о текстурировании материала. Так, например, для образца, синтезированного при 125°C в течение 2 ч, данный параметр равен 1.52, что

может говорить о преобладающем росте кристаллографической плоскости (100). Для образцов с меньшим отношением I_{100}/I_{002} по сравнению с литературным можно заключить о преимущественном росте грани (002). И только образец, синтезированный при 125°C в течение 6 ч, приближается к эталонному значению – 1.24, что говорит о формировании структуры ZnO близкой к идеальной гексагональной плотноупакованной. Как видно из качественного соотношения сигнал/шум у приведенных рентгенограмм (рис. 31), степень кристалличности образцов увеличивается при повышении температуры синтеза. Исходя из вышеописанного, следует, что условия термообработки в значительной степени влияют на параметры структуры образующегося оксида цинка.

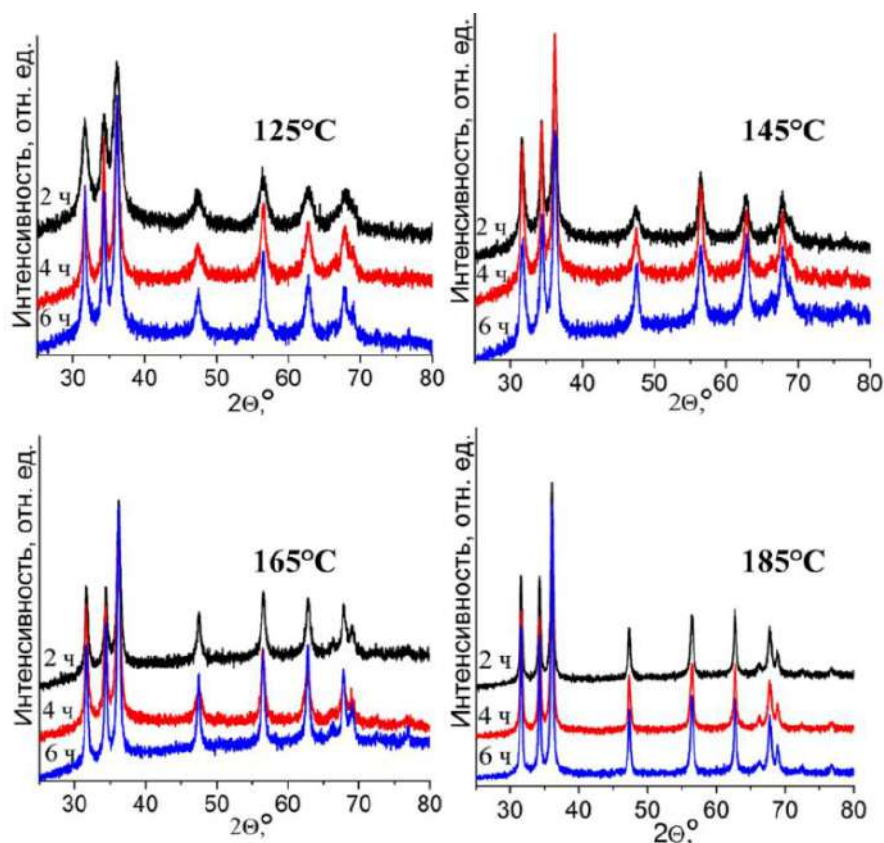


Рис. 31.
Рентгенограммы
нанокристаллических
порошков оксида
цинка, полученных в
результате
термической
обработки раствора
[Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] в
этиленгликоле при
температурах 125,
145, 165 и 185°C в
течение 2, 4 и 6 ч

По представленным микрофотографиям (РЭМ) (рис. 32, табл. 9) видно, что образцы ZnO, полученные при всех режимах термической обработки, состоят из агрегатов различной формы. Нанокристаллические частицы ZnO, полученные при 125°C в течение 6 ч, образуют сферы со средним диаметром ~132 нм. Частицы, синтезированные при температурах реакционной смеси 145°C и 165°C, имеют форму деформированных сфер (597×627 нм,

536×588 нм соответственно), собранны из эллиптических параболоидов со средними отношениями высоты к диаметру основания 199×270 нм и 217×327 нм соответственно.

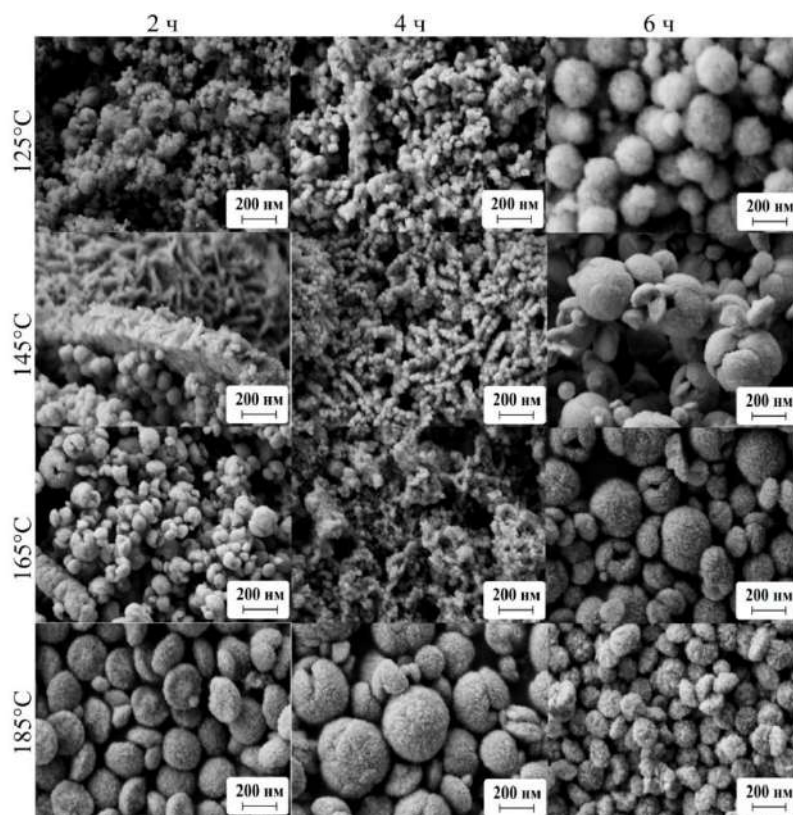


Рис. 32. Микрофотографии (РЭМ) агрегатов наночастиц ZnO в порошках, полученных в результате термической обработки раствора прекурсора в этиленгликоле при температурах 125, 145, 165 и 185°C в течение 2, 4 и 6 ч

При наибольших температуре и времени синтеза (185°C, 6 ч) частицы уже не агломерируются в эллипсы, а существуют в виде отдельных составных частей сфер – эллиптических параболоидов со средним отношением диаметра основания к высоте 281×178 нм, что можно объяснить энергетической невыгодностью агломерации.

Для изучения газочувствительных свойств нанокристаллических толстых пленок ZnO на специализированные подложки (рис. 11) с применением метода трафаретной печати нанесены газочувствительные слои с использованием порошков оксида цинка, полученных при температурах термообработки 125, 145, 165 и 185°C с временем выдержки 6 ч (для удобства образцы в дальнейшем будут называться: **Z1**, **Z2**, **Z3**, **Z4** соответственно). После ступенчатой сушки при 50 и 100°C образцы прокаливались на воздухе при температуре 350°C в течение 1 ч для удаления органического связующего.

Таблица 9.

Характеристики наночастиц ZnO в зависимости от условий термической обработки раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в этиленгликоле

Температура, °C	Время, ч	Δm , %	α , %	L, нм	R_{wp}	I_{100}/I_{002}	Форма	$D_{рэм} \times L_{рэм}$, нм
125	2	13.2	30	8	5	1.52	Кораллоподобные	53×56
	4	8.4	48	14	6	0.78	Кораллоподобные	83×80
	6	9.7	65	15	5	1.24	Сферы	133×132
145	2	11.7	50	14	5	1.01	Жемчужная нить	114×115
	4	8.8	53	20	5	0.98	Жемчужная нить	51×39
	6	8.4	70	16	5	0.97	Сферы из эллиптических параболоидов	Сферы:597×627 Параболоиды: 199×270
165	2	6.4	75	18	5	1.16	Сферы из эллиптических параболоидов	Сферы:262×260 Параболоиды:135×91
	4	5.2	62	21	5	1.16	Сферы	36×33
	6	4.6	72	28	5	0.91	Сферы из эллиптических параболоидов	Сферы:536×588 Параболоиды:217×327
185	2	3.9	69	37	5	1.07	Эллиптические параболоиды	284×335
	4	4.5	78	37	5	1.13	Сферы из эллиптических параболоидов	Сферы:519×657 Параболоиды:306×343
	6	3.3	81	27	4	1.12	Эллиптические параболоиды	281×178

Изучение микроструктуры полученных пленок проводили с использованием полуконтактной атомно-силовой микроскопии (рис. 33). Установлено, что все пленки нанокристаллического оксида цинка имеют зернистую структуру. В целом, на всех микрофотографиях видны агломераты частиц размером порядка 100–180 нм. Перепады высот, как правило, не превышают 400 нм на больших разрешениях изображений (20×20 мкм), а на микрофотографиях участков с небольшими впадинами между агломератами перепады высот лежат в диапазоне от 160 до 200 нм. На изображении пленки оксида цинка, изготовленной с использованием порошка, полученного при термической обработке раствора прекурсора при 165°С в течение 6 ч, хорошо видна морфология отдельно взятого агломерата. Отчетливо видно, что по сравнению с использованным нанопорошком ZnO, частицы укрупнились, что можно объяснить дополнительной термической обработкой после нанесения пасты на подложку. Для всех пленок практически не наблюдаются столь идеальные эллипсоидные формы агломератов, как в случае с порошками, однако агломераты сохраняют округлость своих форм и растут в одном направлении, как следует ожидать, по оси *c* [147].

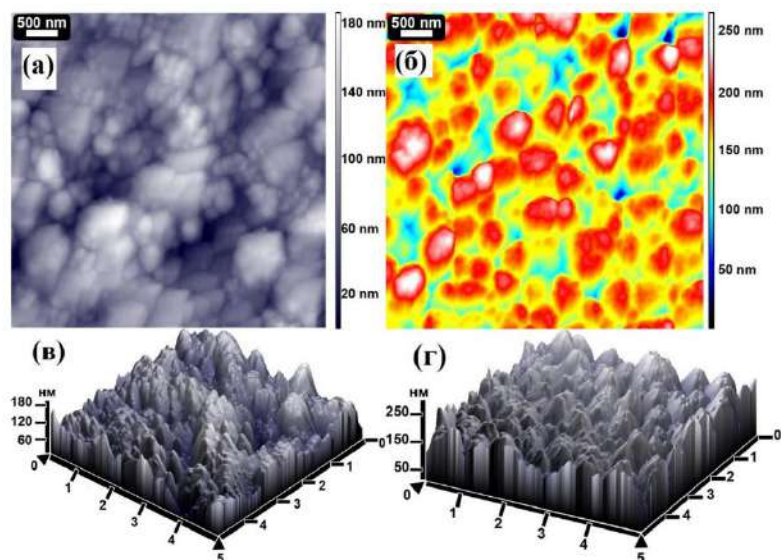


Рис. 33. Микрофотографии АСМ рецепторных слоев основе нанопорошков ZnO, синтезированных при термообработке раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в этиленгликоле при 125°С в течение 6 ч (а) и 165°С в течение 6 ч (б), а также их 3D-модели (в, г соответственно)

Хеморезистивные свойства полученных чувствительных слоев наноразмерного оксида цинка исследовались в интервале температур 100–300°C при детектировании различных газов-аналитов: водород, метан, монооксид углерода при концентрации 100 ppm и диоксид азота при концентрации 10 ppm. При детектировании H_2 , CO и CH_4 наблюдалось снижение сопротивления материала в соответствии с протеканием реакций (4–6), при детектировании NO_2 – сопротивление увеличивалось в соответствии с реакцией (7). Наблюдаемые сигналы хорошо согласуются с общепринятой моделью детектирования, описанной в литературе [34].

На рис. 34 представлены диаграммы селективности образцов при рабочих температурах 150–300°C. При более низких рабочих температурах для всех пленок наблюдались высокие величины сопротивления (>1 ГОм) и отклик измерить не удалось. Изучена температурная зависимость величины откликов указанных аналитов (рис. 34), она имеет явный экстремум. Все образцы показали повышенную чувствительность к низкой концентрации (10 ppm) NO_2 . Для всех пленок наибольший отклик на NO_2 наблюдался при рабочей температуре 200°C, который составил 8.2–13.0. Наибольший отклик ($R_{NO_2}/R_{Air}=13.0$) на NO_2 показали пленки ZnO, полученные при 145 и 165°C, состоящие преимущественно из сфер, собранных из эллиптических параболоидов. Тем не менее пленки, состоящие из эллиптических параболоидов (температура синтеза 185°C) и сфер (температура синтеза 125°C), также показали достаточно высокие величины отклика при 200°C равные 8.2 и 8.5, соответственно.

Стоит отметить, что пленка, состоящая из сферических частиц (температура синтеза 125°C), продемонстрировала высокий отклик на 10 ppm NO_2 при более низкой температуре 150°C равный 10.0. Наилучшая селективность наблюдалась у пленки, состоящей из сфер, собранных из эллиптических параболоидов (температура синтеза 125°C), со средним размером кристаллитов 16 нм, отклик на другие газы-аналиты не превысил 1.2. Для других образцов наблюдается дополнительно чувствительность

преимущественно к CO, как это видно на рис. 34. Наибольший отклик на 100 ppm CO ($R_{Air}/R_{gas}=6.0$) при рабочей температуре 200°C продемонстрировала пленка, состоящая из сферических частиц (температура синтеза 125°C).

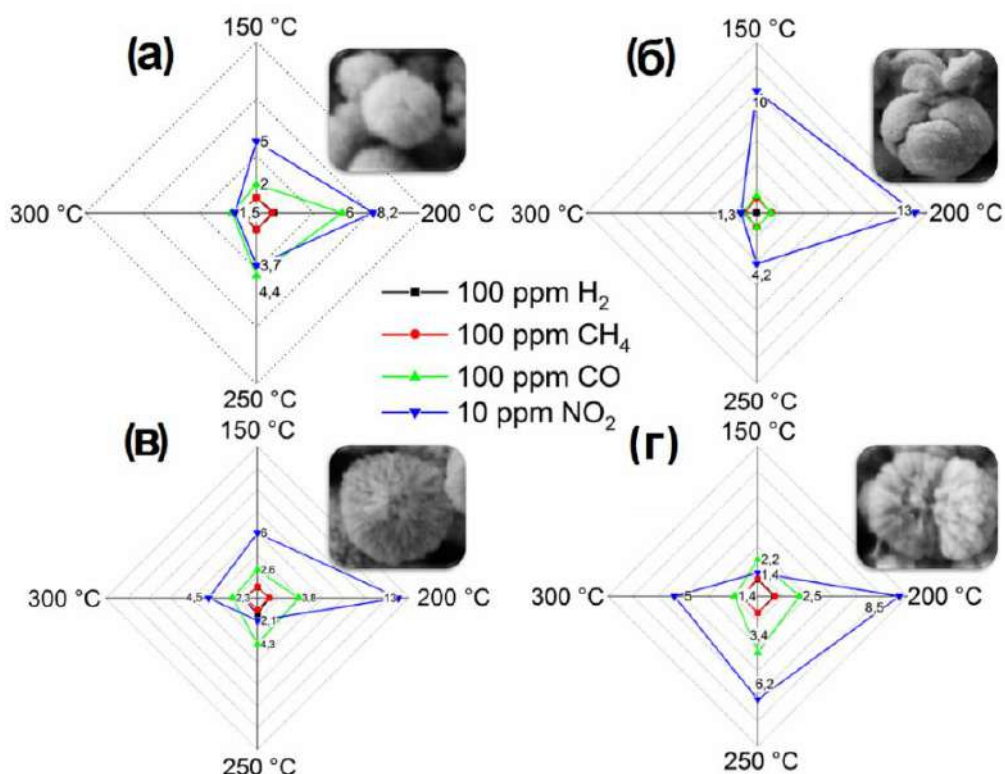


Рис. 34. Отклики (R_{Air}/R_{gas} и R_{NO_2}/R_{Air}) на 100 ppm H₂, 100 ppm CH₄, 100 ppm CO и 10 ppm NO₂ нанопорошков ZnO, полученных при термической обработке раствора $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в этиленгликоле при температурах

При температуре детектирования 200°C, при которой наблюдались максимальные отклики (рис. 35), исследована возможность определения более низких концентраций NO₂ (1, 2, 5 и 10 ppm). Установлено, что все образцы обладают высокой чувствительностью и к более низким концентрациям NO₂ (за исключением **Z1**, для которого при концентрации 1 ppm NO₂ отклик равен 1.1). Значения величин откликов всех образцов к различным концентрациям NO₂ представлен в табл. 10. При детектировании 1 ppm NO₂ форма получаемого сигнала для всех образцов близка к прямоугольной, при повышении концентрации до 2 ppm прямоугольная форма сохраняется только для **Z4** и **Z2** (для которого наблюдается также длительная стабилизация

сигнала). Для **Z1** форма сигнала является колоколообразной, которая сохраняется и при увеличении концентрации NO_2 .

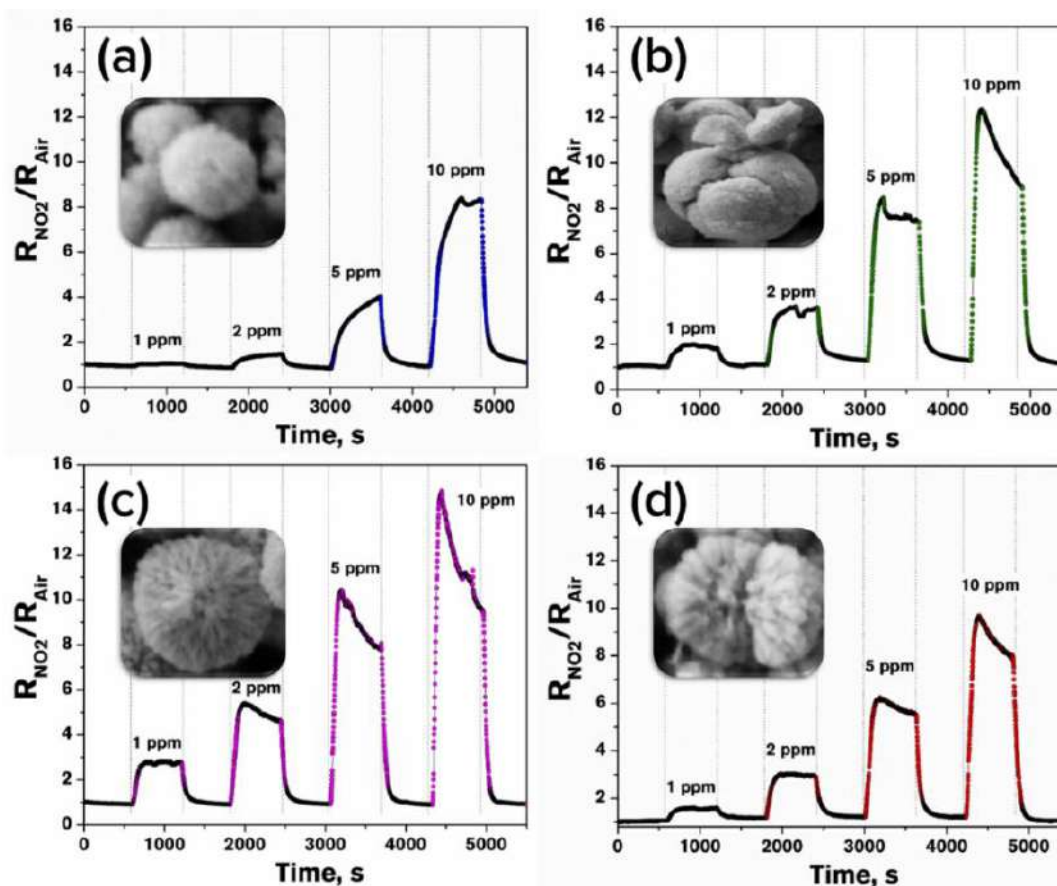


Рис. 35. Чувствительность к NO_2 рецепторных слоев, изготовленных на основе нанопорошков ZnO , полученных при термической обработке раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в этиленгликоле при температурах 125 (а), 145 (b), 165 (c) и 185°C (d) в течение 6 ч при рабочей температуре 200°C с врезками РЭМ-микрофотографий

Для пленки **Z2** при низких концентрациях NO_2 (1–5 ppm) форма сигнала близка к прямоугольной, которая является наиболее подходящей из всех возможных. У образцов **Z2**, **Z3** и **Z4** наблюдается похожая форма сигнала при повышенной концентрации NO_2 (10 ppm), которая не успевает выйти на стабильное плато даже по истечении 10 мин. Пленка **Z3**, хоть и обладает наибольшим по величине откликом, но и дрейф сигнала для нее при концентрациях 5 и 10 ppm наибольший: сигнал не успевает стабилизироваться – линейно уменьшается после достижения максимума. Для практического применения наилучшей формой сигнала являются прямоугольные и колоколообразные. Исходя из этих соображений более

подходящими для детектирования NO₂ в широком диапазоне концентраций являются пленки **Z1**, в меньшей степени **Z2** и **Z4**, а наименее подходящей является **Z3** (однако этот образец обладает наибольшей чувствительностью в диапазоне низких концентраций).

Таблица 10.

Время отклика и время восстановления сигнала толстых пленок на основе нанокристаллического ZnO, полученных при термической обработке раствора [Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] в избытке этиленгликоля при различных температурах, рабочая температура 200°C

	Концентрация NO ₂ , ppm				
	1	2	5		10
			RH=0%	RH=95%	
Z1 (125°C, 6 ч)					
Величина отклика	1,1	1,5	5.8	4.7	8.2
Время отклика, с	92	172	129	96	121
Время восстановления, с	67	203	298	143	335
Z2 (145°C, 6 ч)					
Величина отклика	2	3.6	7.2	6.6	13
Время отклика, с	269	109	114	144	>600
Время восстановления, с	124	322	366	64	248
Z3 (165°C, 6 ч)					
Величина отклика	2.8	5.3	9.8	6.4	14.5
Время отклика, с	276	275	>600	97	>600
Время восстановления, с	197	241	278	112	193
Z4 (185°C, 6 ч)					
Величина отклика	1.6	3.1	9	8.2	9.5
Время отклика, с	249	187	249	64	>600
Время восстановления, с	106	189	196	96	202

Для всех пленок рассчитаны время отклика и время восстановления (табл. 10). Наилучшую кинетику продемонстрировала пленка **Z1**, имеющая колоколообразную форму сигнала. Время отклика и время восстановления (t_{0-90}) увеличиваются с 92 до 121 с и с 67 до 335 с, соответственно, при

увеличении содержания NO_2 от 1 до 10 ppm. Кинетические характеристики пленок **Z2**, **Z3** и **Z4**, состоящих из эллиптических параболоидов несколько хуже – находятся в интервале 109-269 с (табл. 10).

Все пленки показали хорошую воспроизводимость сигнала при детектировании 5 ppm (рис. 36) NO_2 . После 4 последовательных пусков газа-аналита сопротивление рецепторного слоя возвращается к аналогичным значениям, а величина отклика и форма получаемого сигнала сохраняются.

В реальных условиях детектирование газов-аналитов в сухой среде не представляет такого практического интереса, как детектирование в атмосфере, содержащей некоторое количество влаги. Изучено влияние влажности на получаемый сигнал при детектировании 5 ppm NO_2 при 200°C. На рис. 36 представлены отклики при 0 и 95% влажности. В атмосфере 95% влажности наблюдается незначительное снижение сопротивления, как в среде синтетического воздуха (базовая линия), так и в содержащей NO_2 .

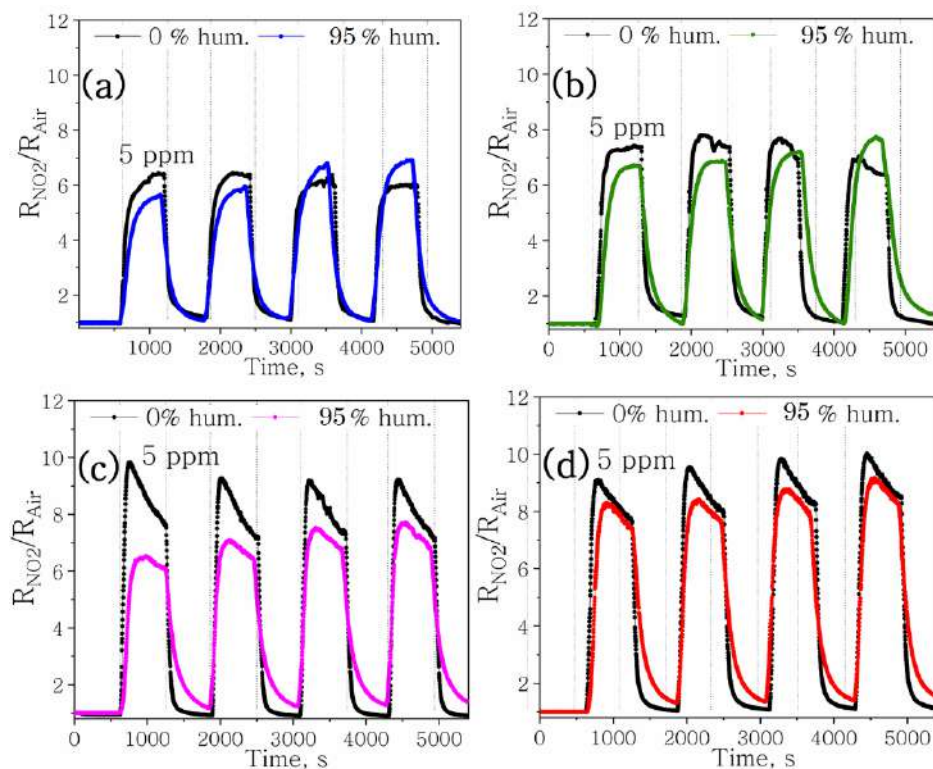


Рис. 36. Воспроизводимость откликов на 5 ppm NO_2 (при 0 и 95% влажности) слоев оксида цинка, полученных на основе нанокристаллических порошков, синтезированных в результате термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в этиленгликоле при температурах 125 (a), 145 (b), 165 (c) и 185°C (d) в течение 6 ч, рабочая температура 200°C

Это объясняется тем, что после сорбции на поверхность ZnO молекулы воды начинают химически связываться с атомами Zn и O, находящимися в регулярных узлах (Zn_{Zn}^x) и (O_o^x), с образованием гидроксогрупп на поверхности и кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$). Это компенсируется образованием дополнительных электронов, которые поступают в зону проводимости полупроводника, что приводит к снижению сопротивления. Данный процесс можно выразить уравнением (29) [148,149]:



Тем не менее, для полученных материалов влажность практически не сказалась на величине отклика (R_{NO_2}/R_{Air} , рис. 36): отклик в сухой и влажной среде практически идентичен. Это является, безусловно, большим достоинством данных рецепторных материалов при детектировании NO_2 . Поскольку для большинства полупроводниковых материалов во влажной среде наблюдается существенное уменьшение величины отклика при детектировании газов-аналитов. Это связано с тем, что сорбированные на поверхности молекулы воды занимают активные центры ионсорбированных форм кислорода (O^{2-} , O^- и O_2^-), участвующих в механизме детектирования в соответствии с реакциями (4–7), из-за чего может наблюдаться снижение величины отклика. Тем не менее, в данном случае не наблюдается уменьшения величины отклика, что может быть связано с большой удельной поверхностью (судя по микрофотографиям РЭМ) полученного рецепторного материала (ZnO) и влиянием метода синтеза.

При 95% влажности сохраняется и форма получаемого сигнала, для пленки **Z1** она остается колоколообразной, для образца **Z2** – близкой к прямоугольной, а для образцов **Z3** и **Z4** сигнал линейно уменьшается после достижения максимального значения. Однако кинетика процесса ухудшается: для пленки **Z1** время отклика сигнала увеличивается с 144 до 256 с соответственно, для пленки **Z2** с 96 до 373 с. Для образцов **Z3** и **Z4** значение времени отклика не успевает стабилизироваться по истечению 10 мин, однако

время достижения максимального значения отклика также увеличивается с 65 до 414 с (**Z3**) и с 80 до 384 с (**Z4**).

Резюмируя данные, следует сказать, что синтезирован и охарактеризован нанокристаллический оксид цинка с различной морфологией путем варьирования условий термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в избытке этиленгликоля.

Обнаружено, что при всех выбранных температурах и времени синтеза протекает основная реакция деструкции координированного ацетилацетонатного лиганда между β - и γ -атомами углерода в хелатном лиганде с образованием этиленгликольдиацетата и ацетона. Установлено, что отщепление ацетилацетона, т.е. лигандного обмена, не происходит.

Показано, что температура реакционной смеси существенно влияет на форму получаемых наноразмерных частиц оксида цинка: использование температуры 125°C приводит к образованию частиц, близких по форме к сферическим, при температуре 145°C формируются агрегаты, напоминающие жемчужную нить, которые со временем формируют крупные сферические агрегаты, а при более высоких температурах образуются сферы, собранные из эллиптических параболоидов (165°C), и неагрегированные эллиптические параболоиды (185°C).

Рентгенофазовый анализ подтверждает образование нанокристаллического оксида цинка со структурой вюрцита. Оценка размеров кристаллитов, проведенная методом hkl-анализа, показала, что средний размер кристаллитов находится в диапазоне 8–32 нм. Некоторое завышенное значение интенсивности рефлекса (002) может свидетельствовать о текстурировании материала. Показано, что при увеличении температуры и времени синтеза наблюдается тенденция к росту размеров кристаллитов, однако при наибольшей температуре синтеза (185°C) наблюдается отклонение от данной закономерности.

Полученные порошки нанокристаллического оксида цинка использовали для приготовления паст, которые наносили на специализированные подложки с помощью метода трафаретной печати, и далее были использованы в качестве газочувствительных материалов. Выявлена высокая селективность и чувствительность оксидных рецепторных слоев на 1–10 ppm NO₂. Можно заключить, что наиболее приемлемой с практической точки зрения является толстая пленка Z2 (сферы из эллиптических параболоидов, 597×627 нм), которая имеет хорошие кинетические характеристики, форму получаемого сигнала близкую к прямоугольной, а также отличную селективность по отношению к NO₂ (1–10 ppm) по сравнению с CO, H₂, CH₄. Установлено, что влажность практически не сказывается на величине отклика, что при определении NO₂, безусловно, является преимуществом данного материала.

4.1.4. Заключение по разделу 4.1

В результате анализа полученных данных по сольвотермальному синтезу при атмосферном давлении и изучению индивидуального нанодисперсного оксида цинка можно сделать следующие обобщения:

Микроструктура получаемых наночастиц ZnO, образующихся при термической обработке гидрата ацетилацетоната цинка в одноатомных спиртах (*n*-бутаноле и изоамиловом спирте), сходна между собой, однако существенно отличается от таковой для продуктов, полученных при термической обработке в этиленгликоле (как представителя многоатомных спиртов).

Для экспериментов на основе одноатомных спиртов при низких температурах внешнего нагрева (~120–125°C) и длительности синтеза формируются частицы, по форме близкие к сферическим, а при больших температурах (145–185°C) – стержневидные частицы в виде усеченных конусов, которые склонны к агрегации (особенно, при относительно невысоких температурах синтеза). В случае более низкокипящего *n*-бутанола отмечена необходимость применения более длительного времени

термической обработки раствора прекурсора для образования стержневидной формы (≥ 4 ч по сравнению с 15–60 мин в изоамиловом спирте).

Для образцов высокодисперсного ZnO, синтезированных в результате термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка в этиленгликоле, микроструктура существенно зависит от условий процесса: по мере повышения температуры наблюдается переход от сферических агрегатов диаметром ~ 130 нм (125°C , 2–4 ч) к эллиптическим параболоидам (185°C , 6 ч) или собранным из них сферам диаметром до 300 нм.

Отмечено, что массовая доля органических фрагментов, которые встроены в образцы ZnO непосредственно после сольвотермического синтеза при атмосферном давлении в среде этиленгликоля, промывки и сушки, значительно выше по сравнению с таковой, определенной для образцов, синтезированных в *n*-бутаноле или изоамиловом спирте, что, вероятно, связано с более развитой поверхностью.

Для всех полученных образцов можно констатировать повышенную чувствительность при детектировании NO_2 и CO, а для покрытия, полученного методом dip-coating из суспензии порошка, синтезированного из изоамилового спирта, отмечена и высокая чувствительность по отношению к H_2 (1%) (табл. 11).

Как видно, ZnO, синтезированный в *n*-бутаноле при 145°C в течение 6 ч, имеет высокий отклик на CO при рабочей температуре 225°C , что объясняется наличием большого количества в этих условиях диссоциативно ионсорбированного кислорода в формах O^- и O^{2-} , которые считаются наиболее сильными окислителями из всех сорбированных на поверхности форм кислорода.

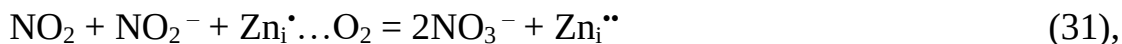
Высокие отклики на диоксид азота для оксида цинка, вероятно, объясняются в первую очередь тем, что при средних рабочих температурах (125 – 200°C) возможно образование нитрат-ионов, что приводит к увеличению сопротивления материала. На первом этапе происходит образование монодентатного и бидентатного нитрит-иона, которое можно описать

уравнением (30). Подробное изучение и объяснение взаимодействия молекул NO_2 с поверхностью ZnO с применением ИК-спектроскопии *in situ* представлено в работе [3].



где Zn_i представляет собой междоузельный атом цинка, а $\text{Zn}_i^{\bullet}$ – единичный электроположительный междоузельный атом цинка.

По мере протекания реакции количество нитритных частиц увеличивается очень медленно. Это может быть связано с превращением нитрита в нитрат кооперативным кислородом на участках цинка в результате реакции (31):



где $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ представляет собой двойной электроположительный междоузельный атом цинка.

Возможный путь образования нитратных частиц также может заключаться в переносе электрона от донорного центра $\text{V}_\text{O}^{\bullet}$ к молекуле NO_2 с одновременным повторным окислением кислородной вакансии, которое можно описать уравнением (32):



где $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ представляет собой двойную электроположительную кислородную вакансию.

Известно, что количество физически адсорбированного NO_2 уменьшается с повышением температуры. Однако авторы [3] доказали, что при повышении температуры от комнатной до 150°C , количество основных нитратных форм достигает максимума. Тем не менее, при повышении температуры до 200°C наблюдается резкое падение количества сорбированного диоксида азота, а при еще более высоких температурах (250 и 300°C) наблюдается еще более слабая адсорбция. С одной стороны, образование различных видов адсорбированного NO_2 происходит посредством переноса электрона от донорного центра, такого как $\text{V}_\text{O}^{\bullet}$, Zn_i или

$Zn_i^\bullet$ к молекуле газа с одновременным повторным окислением кислородной вакансии или межузельного цинка. С другой стороны, при увеличении температуры подвижность электронов увеличивается, и в результате большее количество электронов может преодолеть потенциальный барьер кристалла, чтобы перейти к адсорбированной молекуле диоксида азота. Следовательно, количество доноров (т.е. центров чувствительности) увеличивается с ростом температуры. С другой стороны, когда температура непрерывно повышается, происходит процесс термического разложения основных адсорбированных нитратов на поверхности (уравнения 33 и 34), и активные центры получают электроны, чтобы вернуться к исходным условиям.

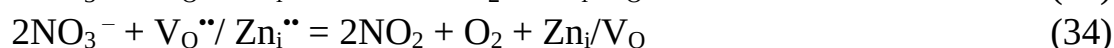
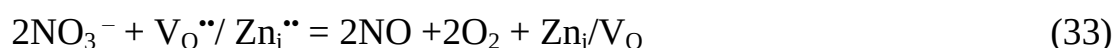


Таблица 11.

Сравнение хеморезистивных газочувствительных свойств покрытий на основе оксида цинка, синтезированного в различных условиях

Состав	Форма агрегатов	Метод нанесения покрытий	Размер кристаллитов, нм	Газ-аналит, концентрация	Рабочая температура, °C	R_{Air}/R_{gas} (R_{NO_2}/R_{Air}^*)
ZnO ($iAmOH$, 130°C, 2 мин)	Сферическая форма	dip-coating	18	H ₂ , 1%	300	58
				NO ₂ , 4 ppm	200	15*
ZnO (BuOH, 145°C, 6 ч)	Стержневидная форма	трафаретная печать	21	NO ₂ , 100 ppm	125	18.8*
ZnO (BuOH, 145°C, 6 ч)	Стержневидная форма	трафаретная печать	21	CO, 100 ppm	225	22.7
ZnO (Et(OH) ₂ , 125°C, 6 ч)	Сферы	трафаретная печать	15	CO, 100 ppm	200	6.0
ZnO (Et(OH) ₂ , 145°C, 6 ч)	Сферич. из эллиптических параболоидов	трафаретная печать	16	NO ₂ , 1-10 ppm	200	2-13*

Также это может объясняться молекулярной хемосорбцией, которая реализуется при рабочих температурах меньше 200°C, и образованием

супероксид-ионов O_2^- , которые обладают более восстановительными свойствами и выступают в качестве сильных Льюисовских основных центров на поверхности, что объясняется их координационной ненасыщенностью, слабой связью с соседними катионами и, как следствие, высокой реакционной способностью [35].

В целом, можно констатировать, что с точки зрения получения газочувствительных материалов преимущества имеются:

- для продуктов, полученных из раствора в *n*-бутаноле: высокий отклик на CO и, особенно, на NO₂, низкие температуры детектирования, что важно для повышения энергоэффективности датчиков,
- для продуктов, полученных из раствора в этиленгликоле: высокий отклик на низкие концентрации NO₂, низкая чувствительность к влажности воздуха, что перспективно для применения не только в модельных системах, но и в реальных условиях.

В связи с этим, для изучения влияния на хемосенсорные свойства различных видов модификаторов (оксиды РЗМ, наночастицы платины, палладия и максен Ti₂CT_x) выбран оксид цинка, синтезированный путем деструкции [Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] в *n*-бутаноле при температуре 145°C.

Для исследования влияния микроструктуры оксида цинка при его декорировании наночастицами платины дополнительно использовался образец, полученный в среде этиленгликоля при температуре внешнего нагрева 145°C.

4.2. Синтез и исследование нанокристаллических композитов на основе оксида цинка

4.2.1. Синтез и исследование сенсорных характеристик нанокристаллических композитов состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$)⁴

4.2.1.1. Синтез и исследование нанокристаллических композитов состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$)

Для синтеза нанокомпозитов на основе ZnO использовали прекурсоры металлов – гидраты ацетилацетонатов церия $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$, празеодима $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$ и европия $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3]$. Прекурсоры получены при взаимодействии нитратов соответствующих металлов и ацетилацетона в водно-спиртовой среде (95 об.% этанол – 5 об.% вода). Синтез прекурсоров редкоземельных элементов проводили в водном растворе, депротонирование ацетилацетона осуществляли 5%-ным раствором гидрата аммиака. Осадок выделяли и сушили на воздухе при 50°C до постоянной массы.

Как описано в разделе 3.2, синтез нанодисперсных порошков состава $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu}, x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) проводили сольвотермальным методом при атмосферном давлении путем термической обработки растворов прекурсоров, содержащих гидраты ацетилацетонатов цинка и редкоземельных металлов, в *n*-бутаноле при температуре масляной бани $145 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Полученные осадки отделяли центрифугированием от маточного раствора (60–90 мин, 3500 об./мин) и трижды промывали этанолом для удаления органических фрагментов. Далее образцы высушивали до постоянной массы при 100°C и отжигали на воздухе при 350°C для удаления органических фрагментов, встроенных в структуру полученных нанопорошков.

Для изучения особенностей механизма деструкции растворенного в *n*-бутаноле прекурсора с образованием оксида цинка проанализированы ИК-спектры маточных растворов после удаления из них твердой фазы.

⁴ При подготовке данного раздела использована статья автора: Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko E.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 589. P. 152974. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>

Обнаружено, что в ИК-спектрах помимо полос поглощения координированного ацетилацетонатного лиганда [$\nu(\text{C}=\text{C})+\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1522 см^{-1} и $\nu(\text{C}=\text{O})+\nu(\text{C}=\text{C})$ при 1589 см^{-1}] присутствуют интенсивные полосы поглощения карбонильной группы продуктов деструкции хелатного лиганда – ацетона и бутилацетата: при 1720 см^{-1} и 1744 см^{-1} соответственно; следов некоординированного ацетилацетона не наблюдается. То есть при термообработке раствора прекурсора при 145°C в течение 6 ч протекает процесс деструкции связи между β - и γ -атомами углерода хелатного лиганда, как это отмечено и в случае синтеза индивидуального ZnO.

Для дальнейшего описания будем использовать следующие условные обозначения синтезированных наноконкомпозитов (табл. 12).

Таблица 12.

Условные обозначения полученных наноконкомпозитов на основе нанокристаллического ZnO и оксидов редкоземельных элементов

Состав	Условное обозначение
ZnO	Z
$(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ (Ln = Ce, $x = 0.01, 0.03, 0.05$)	ZC1, ZC3, ZC5
$(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ (Ln = Pr, $x = 0.01, 0.03, 0.05$)	ZP1, ZP3, ZP5
$(\text{ZnO})_{1-x}(\text{LnO}_y)_x$ (Ln = Eu, $x = 0.01, 0.03, 0.05$)	ZE1, ZE3, ZE5

Для определения условий удаления органических фрагментов из структуры полученных порошков изучено их термическое поведение в токе воздуха. На рис. 37–39 представлены кривые ДСК/ТГА. Как видно, при ~ 200 – 250°C происходит небольшая потеря массы (до $\sim 1\%$) для всех образцов, что связано с удалением с поверхности сорбированных молекул. При более высокой температуре ~ 270 – 370°C происходит резкая потеря массы (до $\sim 12\%$) с ярко выраженным экзотермическим эффектом, что можно отнести к выгоранию органических фрагментов, встроенных в структуру высокодисперсных наноконкомпозитов.

Установлено, что с увеличением содержания церия и празеодима в наноконкомпозитах экзотермический пик смещается в сторону более низких температур (для **Z** максимум экзо-эффекта находится при температуре 364°C ,

для **ZC5** – при 273°C, для **ZP5** – при 343°C). При модифицировании оксидом европия не наблюдалось существенного смещения максимума экзо-эффекта: для образцов **ZE1–ZE5** находится в интервале 364–367°C. Таким образом, на основании данных термического анализа порошков всех составов выбраны условия их термической обработки: выдержка при 350°C в течение 2 ч на воздухе.

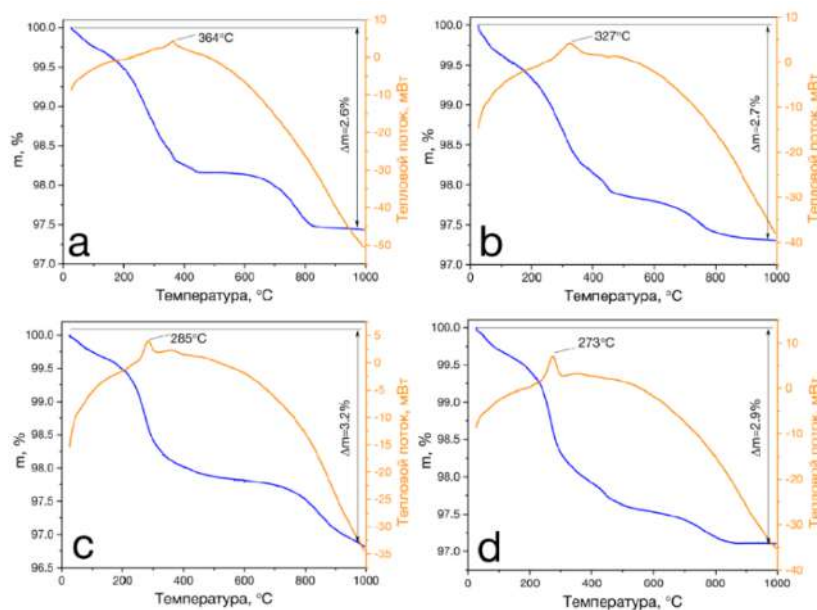


Рис. 37. Термограммы ТГА (синяя) и ДСК (оранжевая) нанопорошков **Z** (a), **ZC1** (b), **ZC3** (c) и **ZC5** (d) в потоке воздуха при 20–1000°C

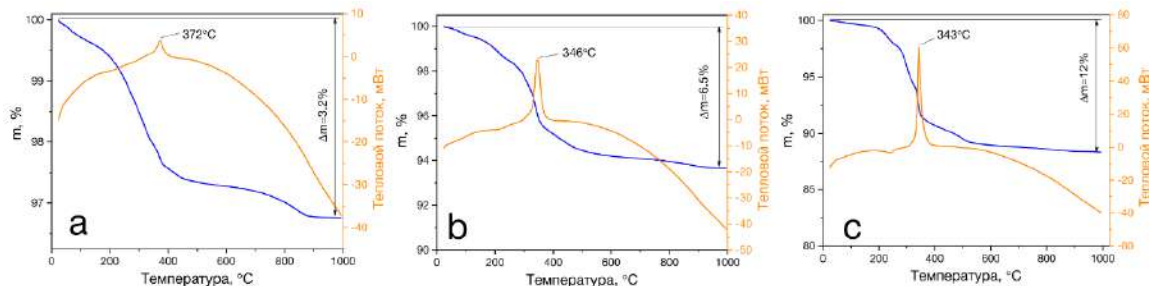


Рис. 38. Термограммы ТГА (синяя) и ДСК (оранжевая) нанопорошков **ZP1** (a), **ZP3** (b) и **ZP5** (c) в потоке воздуха при 20–1000°C

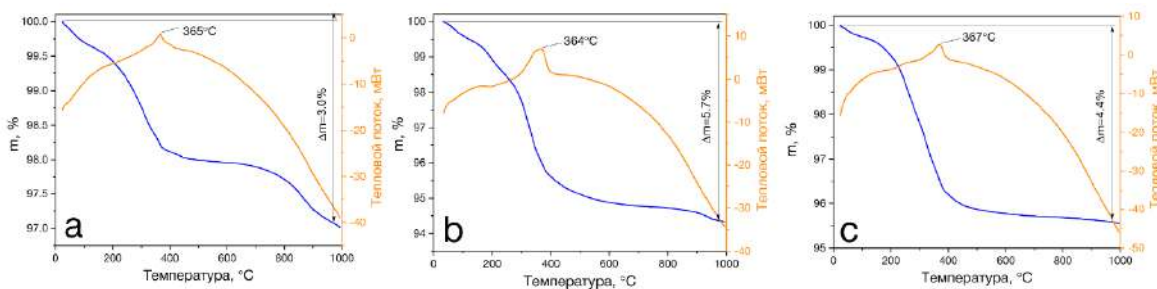


Рис. 39. Термограммы ТГА (синяя) и ДСК (оранжевая) нанопорошков **ZE1** (a), **ZE3** (b) и **ZE5** (c) в потоке воздуха при 20–1000°C

По данным РФА (рис. 40) для порошков (а,с,е) и пленок (b,d,f) образцов **Z**, **ZC1–ZC5**, **ZP1–ZP5** и **ZE1–ZE5**, образцы всех составов имеют характерный набор рефлексов кристаллической структуры ZnO гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070).

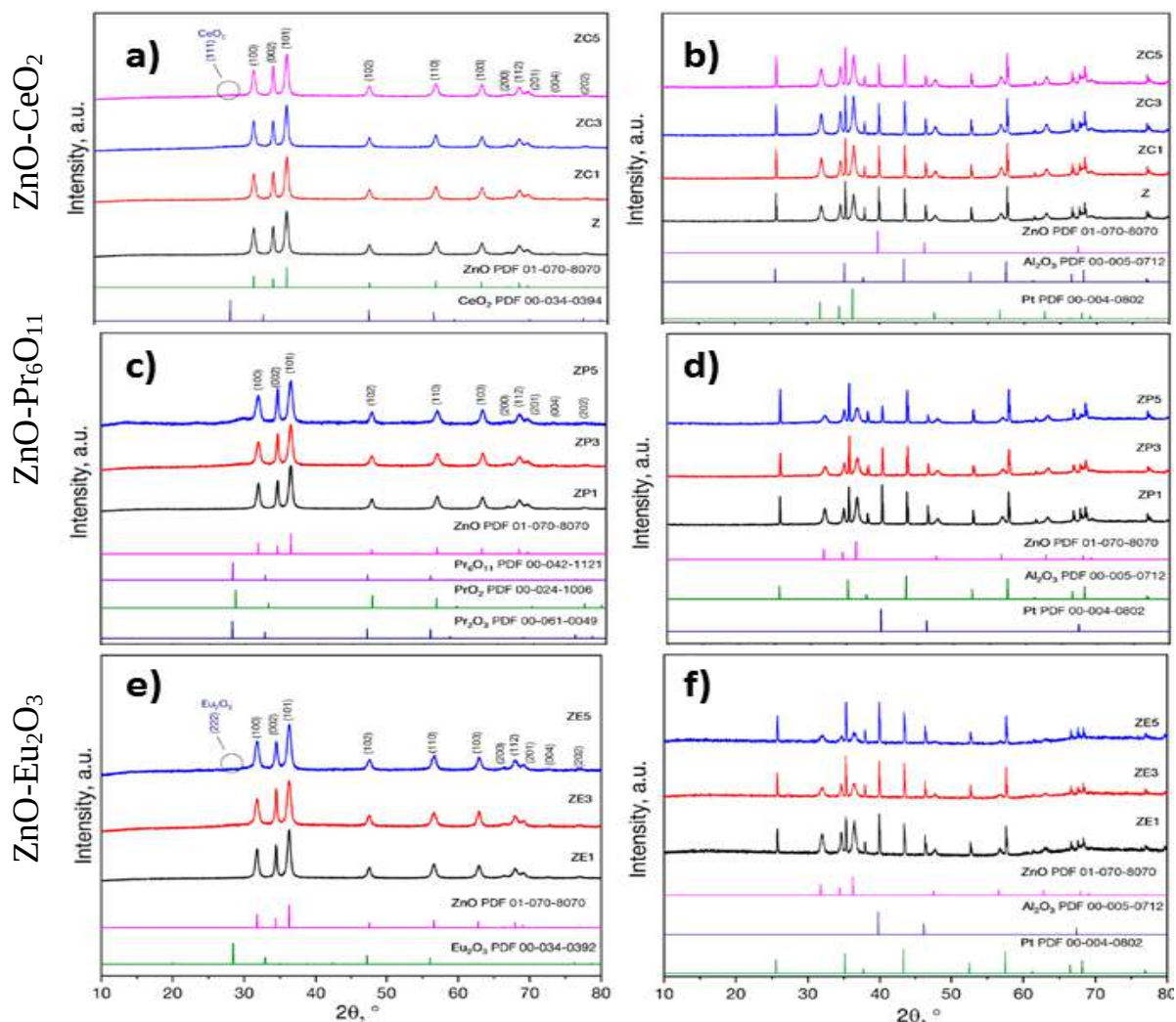


Рис. 40. Рентгенограммы порошков (а,с,е) и пленок (b,d,f) модифицированных образцов **ZC**, **ZP**, **ZE**

Для образцов **ZC5**, **ZP5** и **ZE5** с максимальным содержанием модификатора дополнительно наблюдаются слабоинтенсивные рефлексы соответствующих оксидов металлов: CeO_2 (рефлекс (111) при $2\theta = 28.3^\circ$, соответствующий кубической кристаллической структуре флюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, PDF 00-034-0394), Pr_6O_{11} и Eu_2O_3 (рефлекс (222) при $2\theta = 28.4^\circ$, соответствующий кубической кристаллической структуре, пространственная группа $Ia\bar{3}$, PDF 00-034-0392), соответственно.

Для других образцов рефлексы модификаторов, ввиду их малого содержания, малоразличимы на фоне более интенсивных рефлексов ZnO. В табл.13 приведены средний размер кристаллита (L), отношение интенсивностей рефлексов от плоскостей (100) и (002), а также параметры элементарной ячейки для всех образцов.

По данным растровой электронной микроскопии (рис. 41–42, табл.13), установлено, что все порошки достаточно сильно агрегированы и состоят из стержневидных частиц, размер которых не превышает 100 нм. Модифицирование низкими концентрациями оксидов редкоземельных элементов не оказывает сильного влияния на микроструктуру получаемых порошков на основе нанокристаллического оксида цинка, которые имеют форму соцветий, размером не более 300 нм. Однако стоит отметить, что наноккомпозит **ZP5** кроме соцветий размером 116 ± 16 нм имеет в своем составе чешуйки размером 894 ± 142 нм. Учитывая, что данные EDX–анализа показали незначительное содержание празеодима в образце (не более 5 мол. %), различная морфология относится именно к оксиду цинка. Также морфологию агрегатов, отклоняющуюся от типичной, имеет образец **ZE5**, состоящий из плотных сфер размером 347 ± 23 нм, которые в свою очередь состоят из стержней размером 67 ± 9 нм.

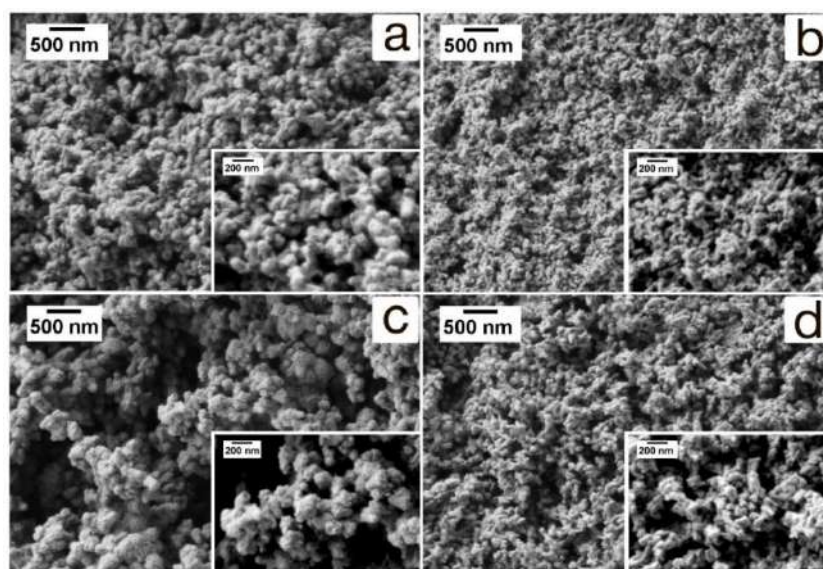


Рис. 41. РЭМ–микрофотографии нанопорошков **Z** (a), **ZC1** (b), **ZC3** (c) и **ZC5** (c) с врезками на большем увеличении

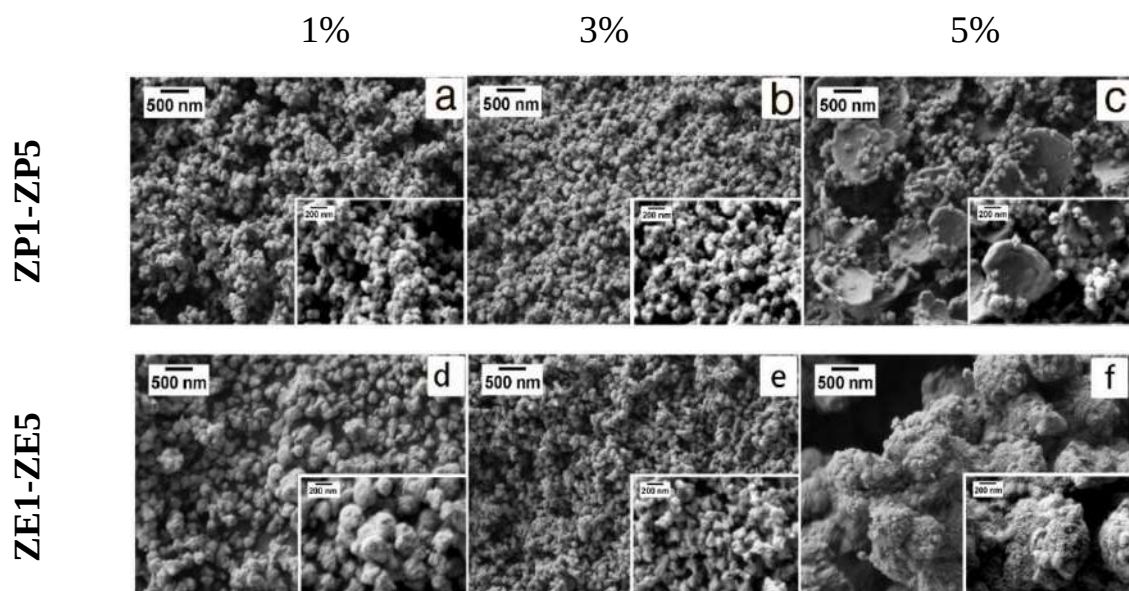


Рис. 42. РЭМ–микрофотографии нанопорошков **ZP1** (a), **ZP3** (b) и **ZP5** (c) с врезками на большем увеличении

В целом, можно отметить, что с увеличением содержания редкоземельного металла в нанокompозитах происходит укрупнение агрегатов.

Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (рис. 43), полностью согласуются с данными РЭМ. Все образцы, состоящие из стержней, длина которых не превышает 100 нм, агломерированы в четкие соцветия (за исключением образцов **ZP5** и **ZE5**, у которых имеются в составе чешуйки и сферы, соответственно)

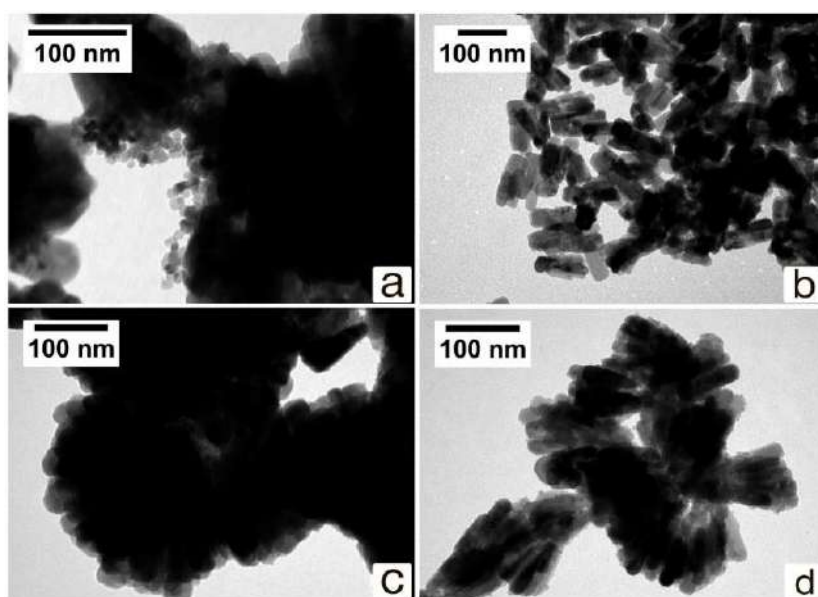


Рис. 43. Типичные ПЭМ–микрофотографии на примере нанопорошков **Z** (a), **ZC1** (b), **ZC3** (c) и **ZC5** (c)

Таблица 13.

*Характеристика нанокмпозитов **Z**, **ZC1-ZC5**, **ZP1-ZP5**, **ZE1-ZE5**: потеря массы Δm при их термическом анализе в токе воздуха, степень конверсии α прекурсора в оксид цинка, средний размер кристаллитов (L), рассчитанный с помощью полнопрофильного анализа, отношение интенсивностей рефлексов от плоскостей (100) и (002), средние диаметры агрегатов и составляющих их частиц $D_{РЭМ}$ по данным РЭМ*

Обозначение состава	Δm , %	α , %	L , нм	I_{100}/I_{002}	Параметры (Å) и объем элементарной ячейки (Å ³)	Форма частиц	$D_{РЭМ}$ частиц, нм	Форма агрегатов	$D_{РЭМ}$ агрегатов, нм
Z	2.6	73	46	0.98	$a=3.2514(7)$, $c=5.2081(1)$ $V=47.68(3)$, $R_{wp}=3.461$	Стержни	82±20	Соцветия	205±45
ZC1	2.7	70	32	0.98	$a=3.2503(7)$, $c=5.2066(2)$ $V=47.63(3)$, $R_{wp}=3.501$	Стержни	75±7	Соцветия	163±32
ZC3	3.2	74	39	1.0	$a=3.2520(8)$, $c=5.2092(2)$ $V=47.71(3)$, $R_{wp}=3.806$	Стержни	88±8	Соцветия	228±46
ZC5	2.9	76	42	0.98	$a=3.2509(9)$, $c=5.2079(2)$ $V=47.66(3)$, $R_{wp}=3.895$	Стержни	91±13	Соцветия	263±60
ZP1	3.2	81	35	0.98	$a=3.2508(7)$, $c=5.2076(2)$ $V=47.66(3)$, $R_{wp}=3.510$	Стержни	67±10	Соцветия	167±23
ZP3	6.3	80	25	0.96	$a=3.2511(8)$, $c=5.2054(3)$ $V=47.64(5)$, $R_{wp}=4.128$	Стержни	71±13	Соцветия	171±40
ZP5	11.7	84	27	0.97	$a=3.2518(2)$, $c=5.2055(5)$ $V=47.67(7)$, $R_{wp}=4.946$	Стержни	43±7	Соцветия/ Чешуйки	116±16/ 894±142
ZE1	3	56	38	0.96	$a=3.2510(7)$, $c=5.2076(2)$ $V=47.66(3)$, $R_{wp}=3.563$	Стержни	71±7	Соцветия	196±27
ZE3	5.7	61	23	0.94	$a=3.2510(7)$, $c=5.2055(1)$ $V=47.64(5)$, $R_{wp}=4.084$	Стержни	65±8	Соцветия	149±16
ZE5	4.4	63	23	0.99	$a=3.2510(9)$, $c=5.2051(4)$ $V=47.64(6)$, $R_{wp}=4.098$	Стержни	67±9	Сферы	347±23

По данным АСМ, пленка индивидуального оксида (**Z**) сформирована из частиц размером от 120 до 200 нм и, хотя максимальный перепад высот на площади 324 мкм² составляет 526 нм, покрытие достаточно гладкое: средняя квадратическая шероховатость составляет 47 нм, средняя высота – 225 нм, высота по десяти точкам – 265 нм. Работа выхода электрона с поверхности пленки **Z**, определенная по результатам КЗСМ, составила 4.425 эВ (табл. 14). По картам распределения поверхностного потенциала и градиента емкости видно, что наблюдается достаточно равномерное распределение носителей заряда по поверхности.

Для материалов, модифицированных оксидами РЗМ, подобная микроструктура сохраняется на большой площади, как и распределение поверхностного потенциала. По рассчитанным на основе КЗСМ значениям работ выхода электрона (табл. 14), можно сделать вывод, что при добавлении оксидов РЗМ происходит изменение этой величины по сравнению с индивидуальным ZnO. В случае оксида церия наблюдается снижение работы выхода при росте его содержания, а в случае европия и празеодима – увеличение, причем при переходе от празеодима к европию рост увеличивается и становится более стабильным.

Таблица 14.

Работа выхода электрона для оксидных покрытий по результатам КЗСМ

Образец	Работа выхода, эВ	Образец	Работа выхода, эВ
Z	4.425	ZC3	5.065
ZP1	4.696	ZC5	4.869
ZP3	5.114	ZE1	4.813
ZP5	5.077	ZE3	4.971
ZC1	5.015	ZE5	5.238

Первоначальный рост работы выхода может объясняться меньшей проводимостью и большим значением работы выхода электрона для индивидуальных оксидов редкоземельных элементов по сравнению с ZnO, а также возникновением заряженного слоя на границе оксидов металлов разного

состава. Снижение же работы выхода электрона при увеличении содержания оксида церия до 5 % мол. может быть связано со значительно более высокой проводимостью CeO_2 по сравнению с оксидами европия и празеодима, в том числе за счет того, что для оксида церия зона проводимости образована орбиталями, в которые вносит большой вклад 4f-орбиталь церия, а не 5d, как в случае празеодима и европия [150]. При этом, поскольку для всех четырех оксидов характерна проводимость по *n*-типу, на основании данных о работе выхода электрона можно было бы ожидать соответственно рост проводимости материала с ростом содержания оксида РЗМ в линейке **ZC1–ZC5** и обратную зависимость в двух других линейках. Незначительные нарушения в монотонности тенденций изменения работы выхода в случае оксидов церия и празеодима могут объясняться погрешностью измерений. Присутствие на просканированных областях покрытий оксидных фаз разного химического состава подтверждается картами градиента емкости, полученными в ходе СЕМ (рис. 44–46).

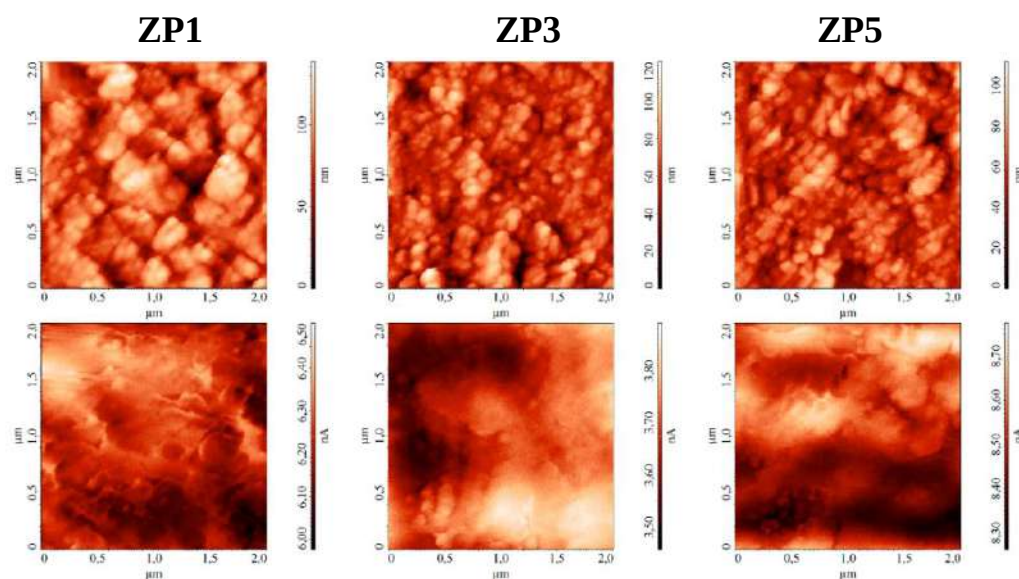


Рис. 44. Результаты АСМ покрытий **ZP1–ZP5**. Верхний ряд – топография, нижний – карта градиента емкости

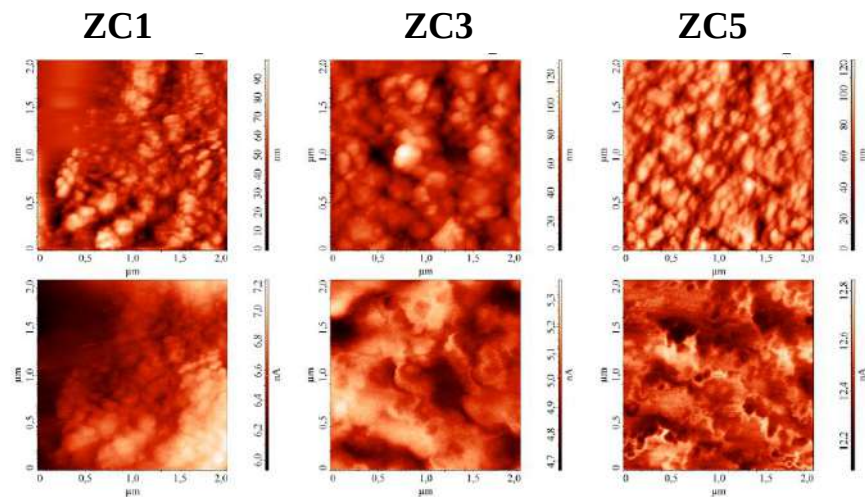


Рис. 45. Результаты АСМ покрытий **ZC1–ZC5**. Верхний ряд – топография, нижний – карта градиента емкости

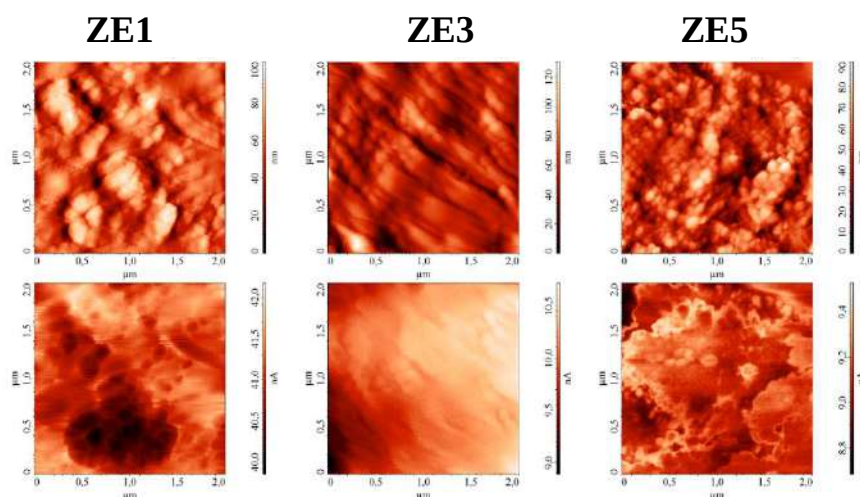
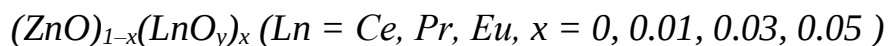


Рис. 46. Результаты АСМ покрытий **ZE1–ZE5**. Верхний ряд – топография, нижний – карта градиента емкости

Из них видно, что во всех случаях достигается достаточно равномерное распределение носителей заряда. Это говорит о том, что все оксиды являются хорошими проводниками одного типа. В противном случае, наблюдалась бы большая разница в градиенте емкости между разными фазами. Однако присутствуют светлые линии раздела между фазами, которые отражают возникновение тонких обедненных слоев на границах соприкосновения оксидов разных фаз в результате гетероперехода.

4.2.1.2. Исследование сенсорных свойств нанокристаллических композитов



Для всех полученных покрытий с электрическим сопротивлением, не превышающим 1 ГОм в диапазоне рабочих температур 50–300°C, изучен комплекс газочувствительных хеморезистивных свойств. Полученные образцы изучались на чувствительность к следующим газам-аналитам: 100 ppm H₂, 100 ppm CO, 100 ppm NH₃, 100 ppm NO₂ и 100 ppm бензол в воздухе), для построения базовой линии использовали синтетический воздух.

Как было показано в разделе 4.1.1., индивидуальный ZnO проявляет высокую селективность к NO₂ особенно при низких и средних температурах 100–150°C (рис.19): наибольший отклик ($S=18.8$) на 100 ppm NO₂ зафиксирован при 125°C. Также отмечается значительный отклик на 100 ppm CO при 225°C ($S=22.7$).

При модификации ZnO оксидом церия произошло увеличение электрического сопротивления получаемых рецепторных наноматериалов во всем температурном интервале. Так, для образца **ZC5** с наибольшим содержанием модификатора отклики удалось зафиксировать только при 300°C, для **ZC3** – при 250–300°C. Образец **ZC1** показал наилучшую проводимость, что позволило определить сенсорные свойства при температуре 175°C и выше.

На рис. 47 суммированы зависимости откликов на различные газы при рабочих температурах 250 (а), 275 (б) и 300°C (в) от содержания модификатора. При введении оксида церия происходит уменьшение отклика на все анализируемые газы. Наибольшее падение сигнала наблюдается при детектировании 100 ppm NO₂: сигнал падает с 5.1 до 1.6–2.2 при 300°C, с 11.4 до 1.7–2.8 при 275°C, с 11.4 до 1.2–3.3 при 250°C.

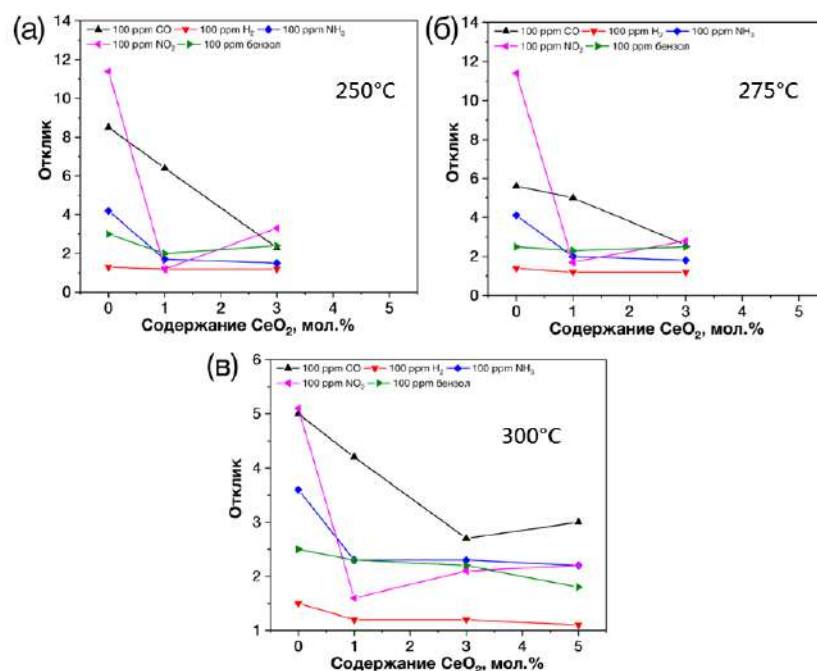


Рис. 47. Зависимость величины отклика на различные аналиты от содержания CeO_2 в составе нанокompозитов **ZC**: при рабочих температурах 250°C (а), 275°C (б), 300°C (в)

Для образца **ZC1**, который показал наилучшую проводимость среди всех церийсодержащих составов, построена диаграмма селективности (рис. 48). Наилучшая селективность при температурах детектирования 175–300°C наблюдается на 100 ppm CO (отклик равен 2.2–6.4, с наибольшим значением при 250°C), отклики на другие газы-аналиты не превышают 2 во всем температурном интервале. То есть введение оксида церия приводит к снижению отклика на NO_2 (который превалировал для **Z**), что улучшает селективность при детектировании CO.

При рабочей температуре 250°C для образцов **Z** и **ZC1** получены отклики на 4–100 ppm CO (рис. 49 а). Установлено, что модифицированный оксидом церия образец по сравнению с индивидуальным ZnO показывает несколько меньшие отклики на высокие концентрации CO (для **Z** отклики равны 1.2–8.5, для **ZC1** 1.2–6.5), но лучшую кинетику процесса: для образца **ZC1** время восстановления сигнала значительно меньше.

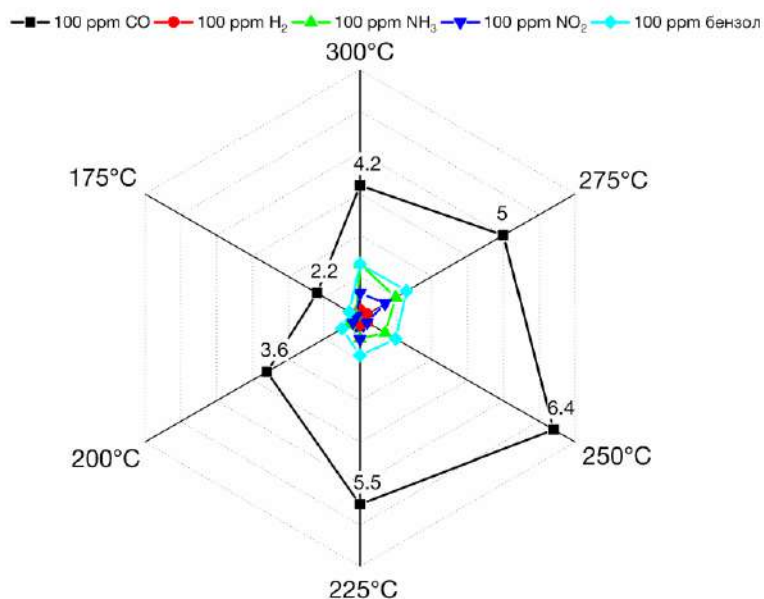


Рис. 48. Диаграмма селективности образца **ZC1** при рабочих температурах 175–300°C

Исследовано влияние влажности на получаемый сигнал при детектировании CO. На рис. 49 б приведена воспроизводимость сигнала при детектировании 10 ppm CO в сухой и влажной атмосфере для образца **ZC1**. Установлено, что сигнал хорошо воспроизводится без дрейфа базовой линии, как в сухой, так и влажной атмосфере. При 70% влажности для **ZC1** наблюдается падение отклика на ~20%.

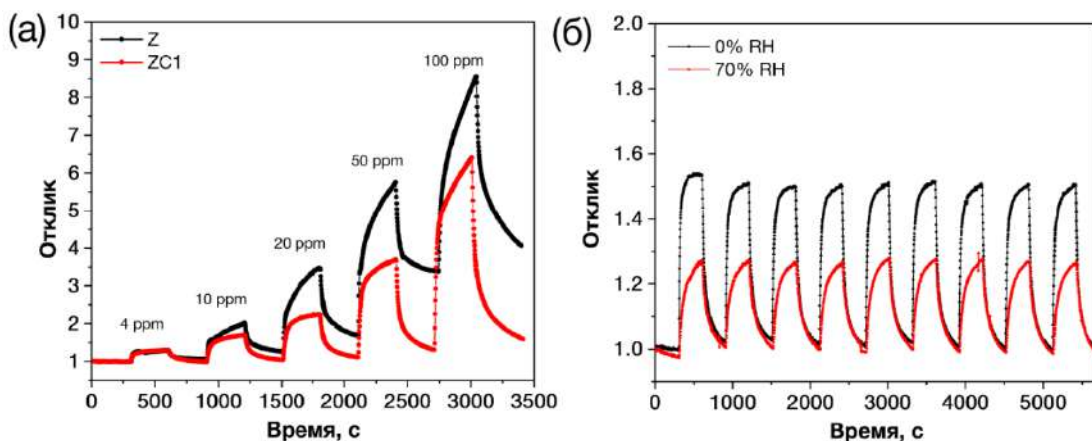


Рис. 49. Отклики на 4–100 ppm CO для образцов **Z** и **ZC1** (а) и воспроизводимость сигнала образца **ZC1** при детектировании 10 ppm CO в атмосфере различной влажности (б); рабочая температура – 250°C

Уменьшение эффекта влияния влажности на сигнал для церийсодержащих образцов может быть объяснено природой самого модификатора: церий имеет устойчивые степени окисления +IV и +III,

поэтому его кластеры, находящиеся на поверхности ZnO, могут вступать в реакцию с водой, тем самым уменьшая количество гидроксильных групп (реакции 8–9) [92].

Таким образом, при модифицировании ZnO оксидом церия наблюдается увеличение селективности к CO улучшение кинетических параметров и уменьшение влияния влажности на сенсорный сигнал.

Из празеодимсодержащих составов только образец **ZP1** показал хорошую проводимость, позволившую изучить газочувствительные свойства. На рис. 50 приведена диаграмма селективности для образца **ZP1**. При переходе от температуры детектирования 300 к 100°C отклик на CO падает с 8.8 до 2.4 с максимумом при 225°C (отклик при 125°C равен 3.0). Как и в случае с индивидуальным ZnO, образец **ZP1** также показал заметную чувствительность к NO₂: отклик равен 3.4–6.0 с максимумом при температуре детектирования 150°C.

—■— 100 ppm CO —●— 100 ppm C₆H₆ —▲— 100 ppm NH₃ —▼— 1000 ppm H₂ —◆— 100 ppm NO₂

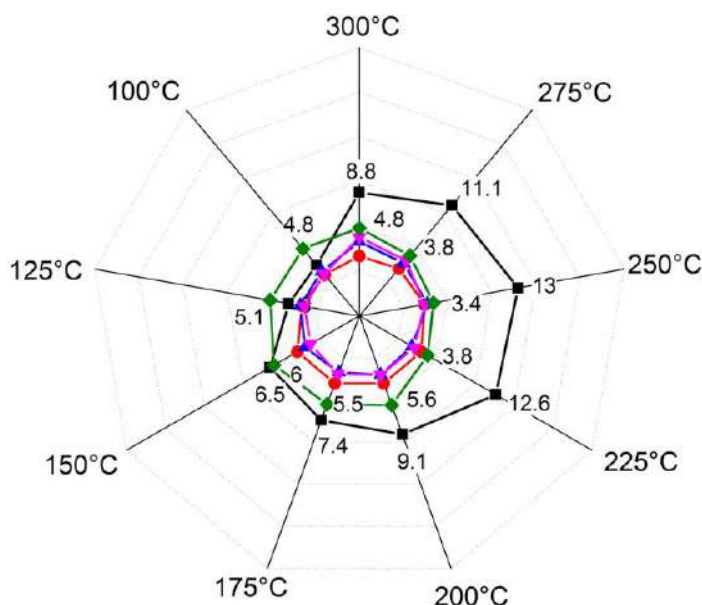


Рис. 50. Диаграмма селективности образца **ZP1** при рабочих температурах 100–300°C

Для образца **ZP1** оптимальной является низкая рабочая температура 125°C (как и для индивидуального ZnO), при которой наблюдается повышенный отклик на NO₂ (5.1), заметно превышающий отклики на другие

газы. В данных условиях изучена чувствительность на различные концентрации NO_2 (рис. 51). Установлено, что величина отклика на 4-100 ppm NO_2 составляет 1.8-5.1, а форма сигнала для образца **ZP1** ближе к прямоугольной (в отличие от **Z**). Стоит отметить, что при модифицировании оксидом празеодима наблюдается заметное снижение (в 2-3 раза) величины отклика во всем диапазоне концентраций NO_2 , что может быть связано с образованием барьера Шоттки на границе раздела фаз. Образование барьера Шоттки привело к существенному снижению электропроводности, что также отразилось и на газовой чувствительности. Тем не менее, полученные величины откликов являются достаточно высокими, позволяющими с высокой точностью детектировать газы-аналиты в широком диапазоне концентраций.

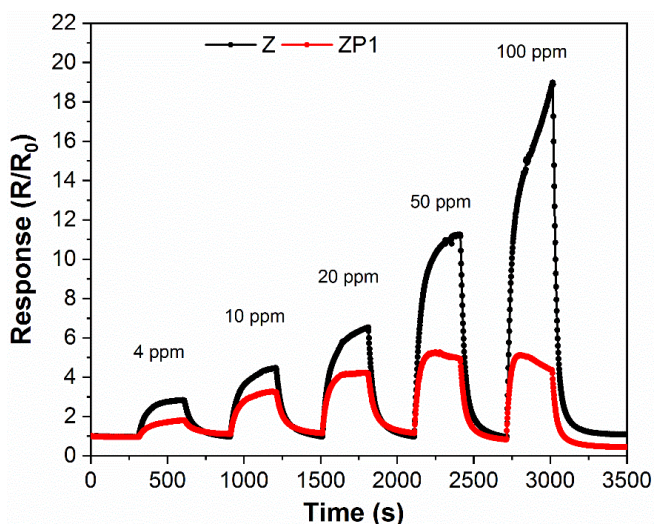


Рис. 51. Отклики на 4–100 ppm NO_2 для образцов **Z** и **ZP1** при рабочей температуре 125°C

Изучено влияние влажности на получаемый сигнал при детектировании 20 ppm NO_2 при рабочей температуре 125°C (рис. 52). В сухой среде сигнал хорошо воспроизводится: практически отсутствует дрейф базовой линии. Как было отмечено ранее, для индивидуального ZnO при $\text{RH} = 75\%$ наблюдается сильное уменьшение (на ~60%) величины отклика (рис. 20). При модифицировании оксида цинка оксидом празеодима наблюдается обратная ситуация: при увеличении RH от 0 до 75% величина отклика последовательно увеличивается с 4.3 до 6.8, а время отклика уменьшается на 2%. Подобные явления могут быть связаны с окислительно-

восстановительными процессами перехода празеодима с участием ионов Pr^{+3} и Pr^{+4} , что можно описать реакциями (10–11) [93].

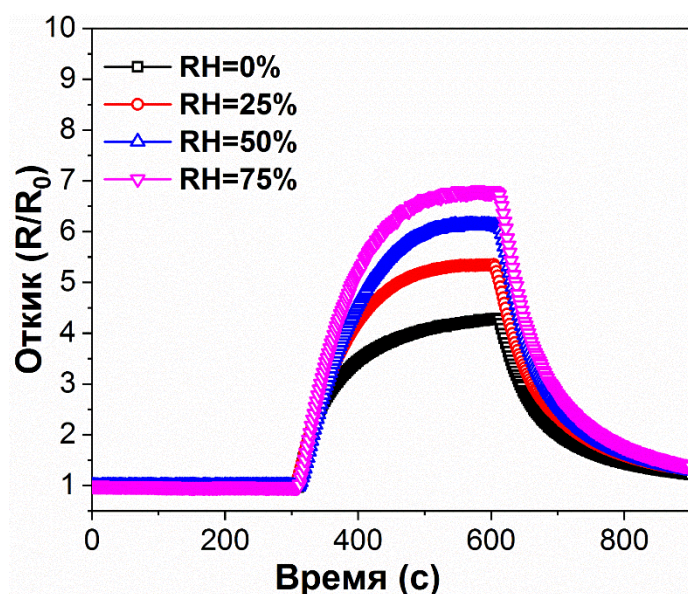


Рис. 52. Воспроизводимость сигнала при детектировании 20 ppm NO₂ при 125°C для **ZP1** при RH = 0-75%

Резюмируя, можно отметить, что при модификации ZnO оксидом празеодима происходит нивелирование влияния влажности на получаемый сигнал при детектировании NO₂.

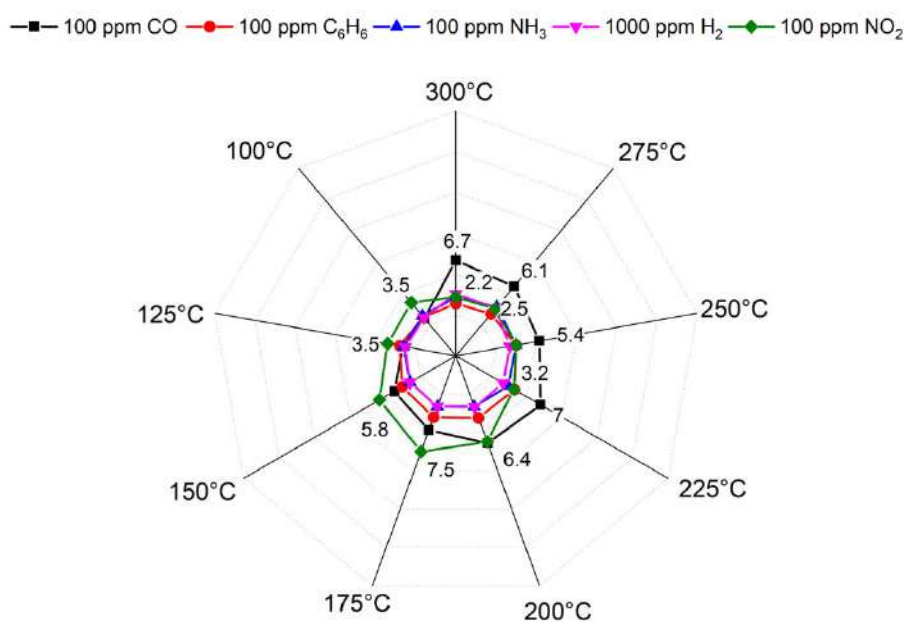


Рис. 53. Диаграмма селективности образца **ZE1** при рабочих температурах 100–300°C

Из европийсодержащих составов также только образец **ZE1** показал хорошую проводимость, позволившую изучить газочувствительные свойства.

На рис. 53 приведена диаграмма селективности для образца **ZE1** с откликами на 100 ppm NO₂, CO, H₂, NH₃ и бензол: наблюдается заметная

чувствительность к СО при повышенных температурах (175-300°C), отклики составляют 4.7-7.0. При температурах 100-150°C отклик на СО падает до 3.7. Образец **ZE1** демонстрирует заметную чувствительность к NO₂ (S=2.2-7.5) с максимумом при 175°C.

4.2.1.3. Заключение по разделу 4.2.1

Показано, что при модификации ZnO оксидом церия наблюдается уменьшение резистивного отклика на NO₂ (который превалировал для ZnO), что улучшает селективность при детектировании СО. Исследование зависимостей величины отклика от концентрации СО (4–100 ppm) при рабочей температуре 250°C показало, что образец ZnO-CeO₂ (1 % мол.) обладает лучшими кинетическими параметрами по сравнению с ZnO. Выявлено, что при детектировании 10 ppm СО сигнал хорошо воспроизводится без дрейфа базовой линии, как в сухой, так и влажной атмосфере. Установлено, что при относительной влажности 70% наблюдается падение отклика на 10 ppm СО лишь на ~20%, что значительно меньше, чем для индивидуального ZnO (до ~60%).

Для образца нанокompозита, содержащего 1 % мол. Pr₆O₁₁, установлено, что он проявляет селективность по отношению к NO₂ при относительно низких рабочих температурах (100–175°C): отклик составил 4.8–6 с наибольшим значением при температуре детектирования 150°C. При температуре детектирования 125°C определена зависимость отклика от концентрации NO₂ (4-100 ppm). Установлено, что в результате модификации ZnO оксидом празеодима после первых циклов напуска аналита наблюдается увеличение величины отклика во влажной среде относительно сухой атмосферы, в отличие от индивидуального ZnO.

Нанокompозит ZnO-Eu₂O₃ проявил также селективность по отношению к СО при средних и высоких рабочих температурах (175–300°C): отклик составил 4.7-7.0 соответственно, с наибольшим значением при температуре детектирования 225°C. Кроме этого, данный образец продемонстрировал заметную чувствительность к NO₂ (S=2.2-7.5) с максимумом при 175°C.

4.2.2. Влияние на сенсорные свойства высокодисперсного ZnO

декорирования наночастицами платины и палладия

4.2.2.1. Синтез и исследование газочувствительности нанокмполитов на основе ZnO, синтезированного в среде *n*-бутанола и декорированного наночастицами платины⁵

Для получения нанокмполитов ZnO-хPt (х=0.5, 1, 2 и 3 % мол.), далее по тексту **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt**, порошок оксида цинка, полученный в среде *n*-бутанола, диспергировали в этиленгликоле. Далее к дисперсии добавлялась H₂[PtCl₆] и подвергалась термической обработке при температуре 145°C в течение 6 ч (раздел 3.2).

Выбор условий термической обработки полученных порошков ZnO-Pt (с целью удаления органических примесей) после их синтеза осуществлялся на основании данных их термического анализа (рис. 54).

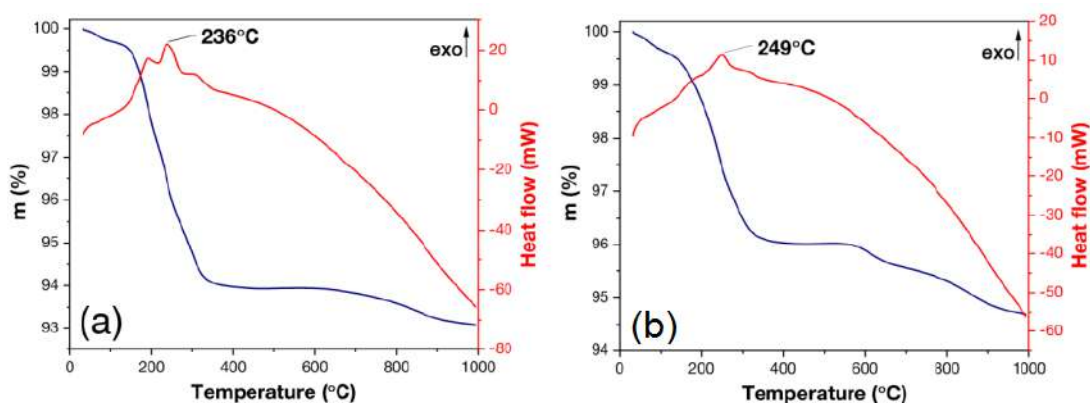


Рис. 54. Кривые ДСК и ТГА порошков **Z-05Pt** (а) и **Z-3Pt** (b) при нагревании в потоке воздуха в диапазоне температур 25-1000°C

На кривых ДСК представленных термограмм присутствует группа перекрывающихся экзотермических эффектов в интервале температур 236-249°C, которая смещается в сторону больших температур при увеличении содержания платины в составе ZnO-Pt. Данному сложному экзо-эффекту на ТГА-кривых соответствует потеря массы (4.0-6.5%), которая связана с окислением остаточных органических фрагментов после проведения синтеза.

⁵ При подготовке данного раздела использована статья автора: Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Gorban Y.M. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49 (11). P. 17600-17610. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.126>

На основании полученных данных после ДСК/ТГА-анализа выбраны условия термической обработки порошков ZnO/Pt: 350°C, 2 ч.

По данным РФА (рис. 55) для порошков ZnO-Pt получен характерный набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита ZnO (PDF 01-070-8070). При увеличении содержания платины (начиная с 2 % мол.) появляется наиболее интенсивный рефлекс (111) платины (PDF 00-004-0802), что подтверждает образование композита ZnO-Pt. Фазовый состав плёнок совпадает с фазовым составом полученных порошков, однако кроме рефлексов фазы вюрцита присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам подложки: α -Al₂O₃ и Pt (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802, соответственно). По данным полнопрофильного анализа установлено, что средний размер кристаллитов оксида цинка в порошках находится в диапазоне от 21 до 32 нм (происходит нелинейное снижение при повышении содержания платины) с низким фактором расходимости (R-фактор не превышает 4.4).

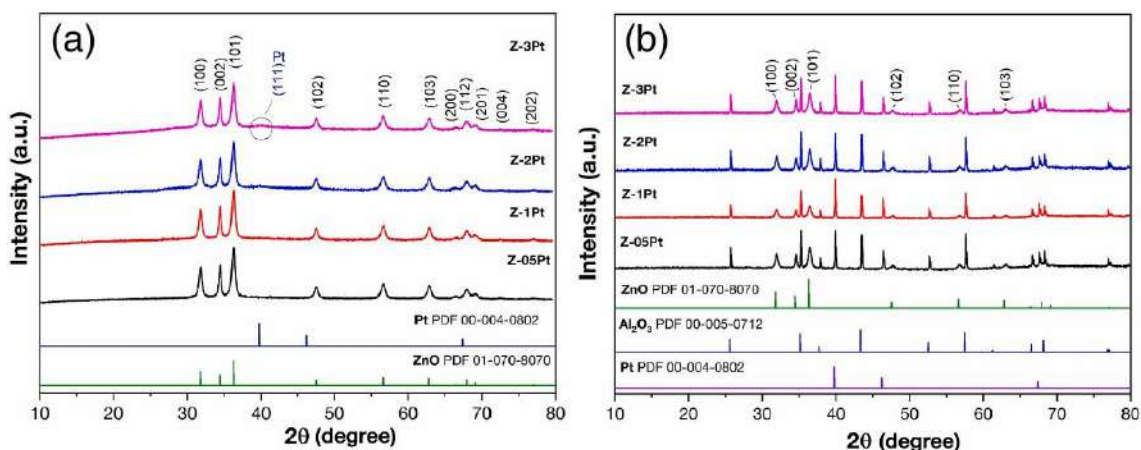


Рис. 55. Рентгенограммы нанокompозитов ZnO-Pt: порошков (а) и плёнок (б)

Данные РЭМ (рис. 56) показали, что все порошки состоят из однородных агрегатов по форме, напоминающих соцветия, собранные из стержней. С повышением содержания платины в образцах степень агрегации агломератов повышается из-за влияния высокоэнергетических плоскостей платины, которые выступают в качестве связующего. Яркой выраженной зависимости размеров соцветий и стержней от содержания платины не наблюдается, можно отметить лишь тенденцию к нелинейному увеличению размеров частиц.

Средний размер агрегатов-соцветий лежит в диапазоне от 152 до 185 нм, а средняя длина стержней – от 53 до 78 нм. Размер агрегатов, а также составляющих их частиц, находится примерно в одинаковом интервале величин с учётом погрешности методов определения и расчета. Данный факт говорит о том, что различное содержание платины с точки зрения морфологии в большей мере влияет на степень агрегации самих агломератов, но не на их линейный размер.

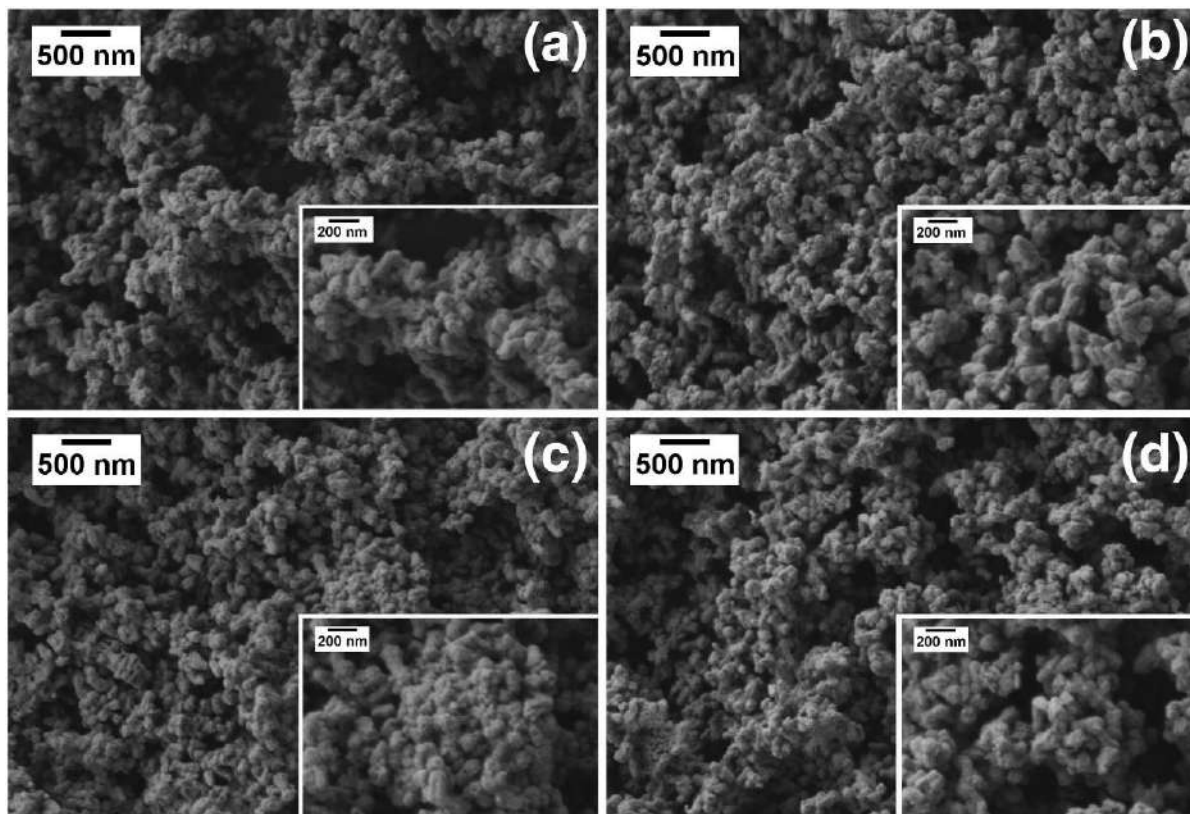


Рис. 56. РЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt с вставками при большем увеличении: **Z-05Pt** (a), **Z-1Pt** (b), **Z-2Pt** (c) и **Z-3Pt** (d)

С использованием EDX-анализа рассчитан элементный состав образцов, а также построены карты распределения элементов (O, Zn, Pt), образующих наноконпозиты ZnO-Pt (рис. 57) Установлено, что все элементы равномерно распределены по площади наноматериалов. Рассчитанные численные значения соотношения металлов (Zn:Pt) полностью совпадают с теоретическими в пределах погрешности используемого метода.

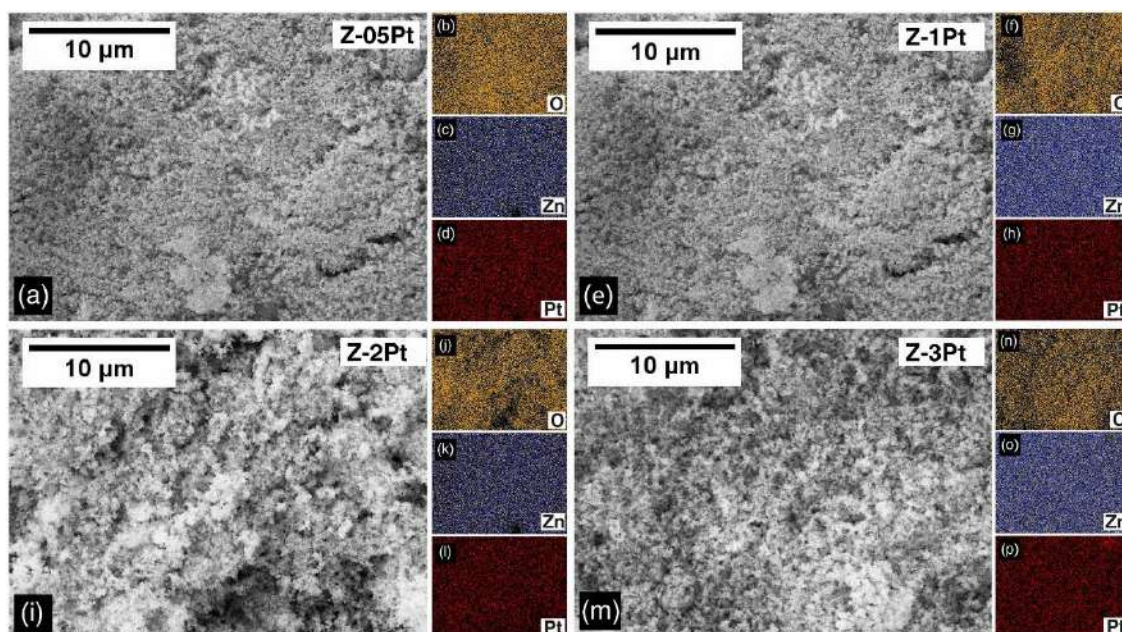


Рис. 57. Профили элементного картирования образцов **Z-05Pt** (a–d), **Z-1Pt** (e–h), **Z-2Pt** (i–l) и **Z-3Pt** (m–p).

На представленных ПЭМ-микрофотографиях (рис.58) видно, что наночастицы платины размером 2-5 нм находятся на поверхности наностержней ZnO, образуя дополнительные сорбционные центры, что является чрезвычайно важным для сенсорных свойств.

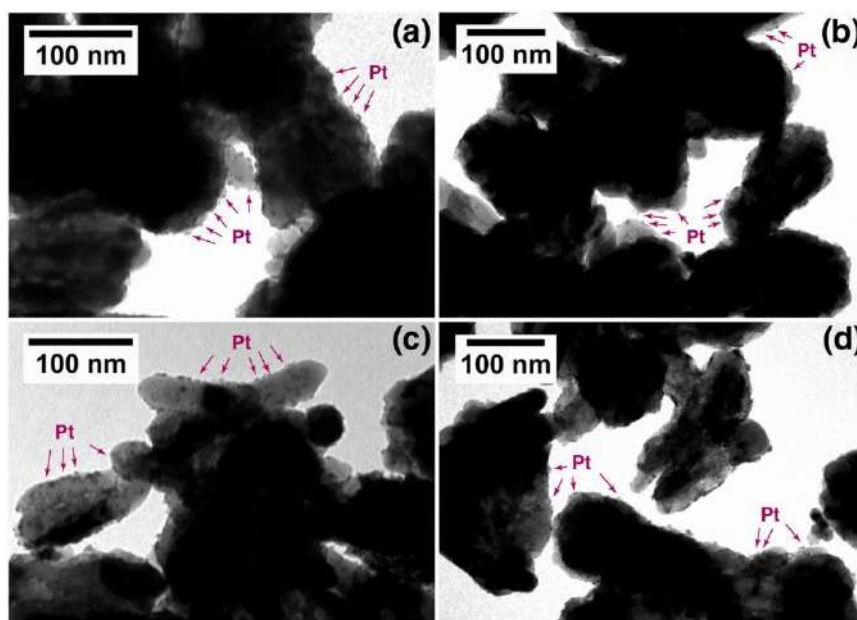


Рис. 58. ПЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt: **Z-05Pt** (a), **Z-1Pt** (b), **Z-2Pt** (c) и **Z-3Pt** (d)

На рис. 59 представлены данные РФЭС образцов **Z-1Pt** and **Z-3Pt**. На обзорном спектре образца **Z-1Pt** (рис. 59 а) наблюдаются интенсивные

сигналы пиков трёх элементов: Zn, O and C, а также слабоинтенсивный сигнал Pt. Углерод можно отнести к CO₂, сорбированному на поверхности нанокompозита ZnO-Pt, а также к органическим примесям, оставшимся после синтеза и очистки.

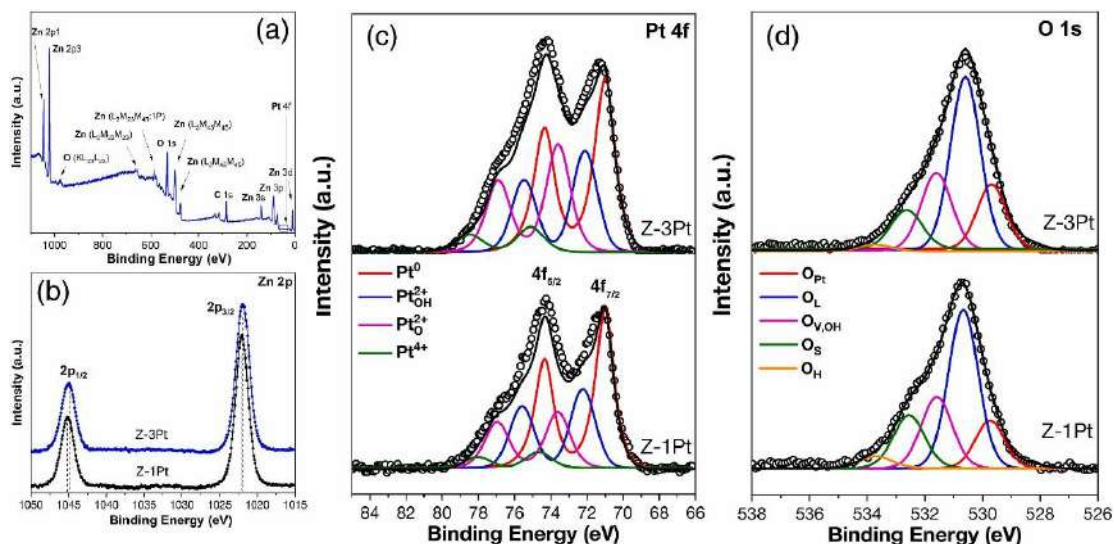


Рис. 59. РФЭС-спектры порошков **Z-1Pt** и **Z-3Pt**: обзорный спектр (a), Zn 2p (b), Pt 4f (c) и O 1s (d)

На Zn 2p спектрах (рис. 59 b) присутствует дублет пиков $2p_{1/2}$ (1044.9 eV) и $2p_{3/2}$ (1021.8 eV) со спин-орбитальным расщеплением 23.1 eV, что является типичным для ZnO со структурой вюрцита и хорошо согласуется с литературными данными [151]. На Pt 4f спектры (рис. 59 c) наблюдается дублет пиков $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$, которые были разложены на четыре составляющие: 71.0 and 74.3 (Pt⁰), 72.2 and 75.6 (Pt²⁺_{OH}), 73.6 and 77.0 (Pt²⁺_O), 74.7 and 78.1 eV (Pt⁴⁺_O). Судя по имеющимся в литературе данным, полученные сигналы можно отнести к следующим состояниям платины: Pt⁰ – металлическая платина, Pt²⁺_{OH} – платина в составе гидратированного оксида PtO, Pt²⁺_O – платина в составе оксида PtO, Pt⁴⁺_O – платина в составе оксида PtO₂ [152]. Спин-орбитальное расщепление между полученными пиками составило 3.3-3.4 eV, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [153]. Как видно, в обоих образцах превалирует металлическое состояние платины (45.6 и 41.4% для образцов **Z-1Pt** и **Z-3Pt**, соответственно). Вероятно, в процессе синтеза из-за небольшого размера наночастиц платины (до 5 нм) произошло

частичное поверхностное окисление металлических частиц до оксидов PtO и PtO₂, о чем свидетельствуют соответствующие пики на спектрах. Для обоих образцов содержание PtO (в т.ч. и в гидратированной форме) достаточно велико: Pt²⁺_{OH} – 28.1 и 25.2%, Pt²⁺_O – 20.7 и 26.6%, для **Z-1Pt** и **Z-3Pt** соответственно. Содержание PtO₂ относительно небольшое: 5.6 и 6.8% для **Z-1Pt** и **Z-3Pt**, соответственно. На рис. 59 d представлены O 1s спектры, которые можно разложить на пять составляющих: 529.7 (O_{Pt}), 530.7 (O_L), 531.6 (O_{V,OH}), 532.6 (O_S) and 533.7 eV (O_H). Полученные сигналы соотносятся: к связи O-Pt в соответствующих оксидах; решеточному кислороду (O²⁻) в кристаллической структуре вюрцита; кислородным вакансиям (V_O^{••}) или OH⁻-группам; различным сорбированным O-содержащим частицам (O^{x-} и CO₂) и сорбированным молекулам H₂O соответственно [103,151,153]. Установлено, что для обоих образцов превалирует составляющая O_L, которая соотносится со структурой ZnO, являющегося базовым материалом нанокompозита: 45.5 и 47.3% для образцов **Z-1Pt** и **Z-3Pt** соответственно.

Показано, что платина оказывает определенное влияние на химическое состояние кислорода на поверхности нанокompозита ZnO-Pt. Стоит отметить, что при увеличении содержания платины до 3% происходит смещение положения максимумов основных пиков на 0.2 eV: положительное для Zn 2p и отрицательное для Pt 4f с сохранением значения спин-орбитального расщепления. Данная особенность может быть соотнесена с усиливающимся барьером Шоттки, связанным с переносом электронов из зоны проводимости ZnO к Pt, что непосредственно сказывается на газочувствительных свойствах.

Пленки, полученные на основе охарактеризованных нанокompозитов ZnO-Pt, изучались на чувствительность к наиболее важным с практической точки зрения газам (500 ppm H₂, CH₄, 100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₃H₆O и C₂H₅OH) в диапазоне рабочих температур 200–300°C. При более низких температурах электрическое сопротивление наноматериалов превышало 1 ГОм, что делало невозможным изучение их сенсорных свойств на имеющейся установке. Построены диаграммы селективности (рис. 60).

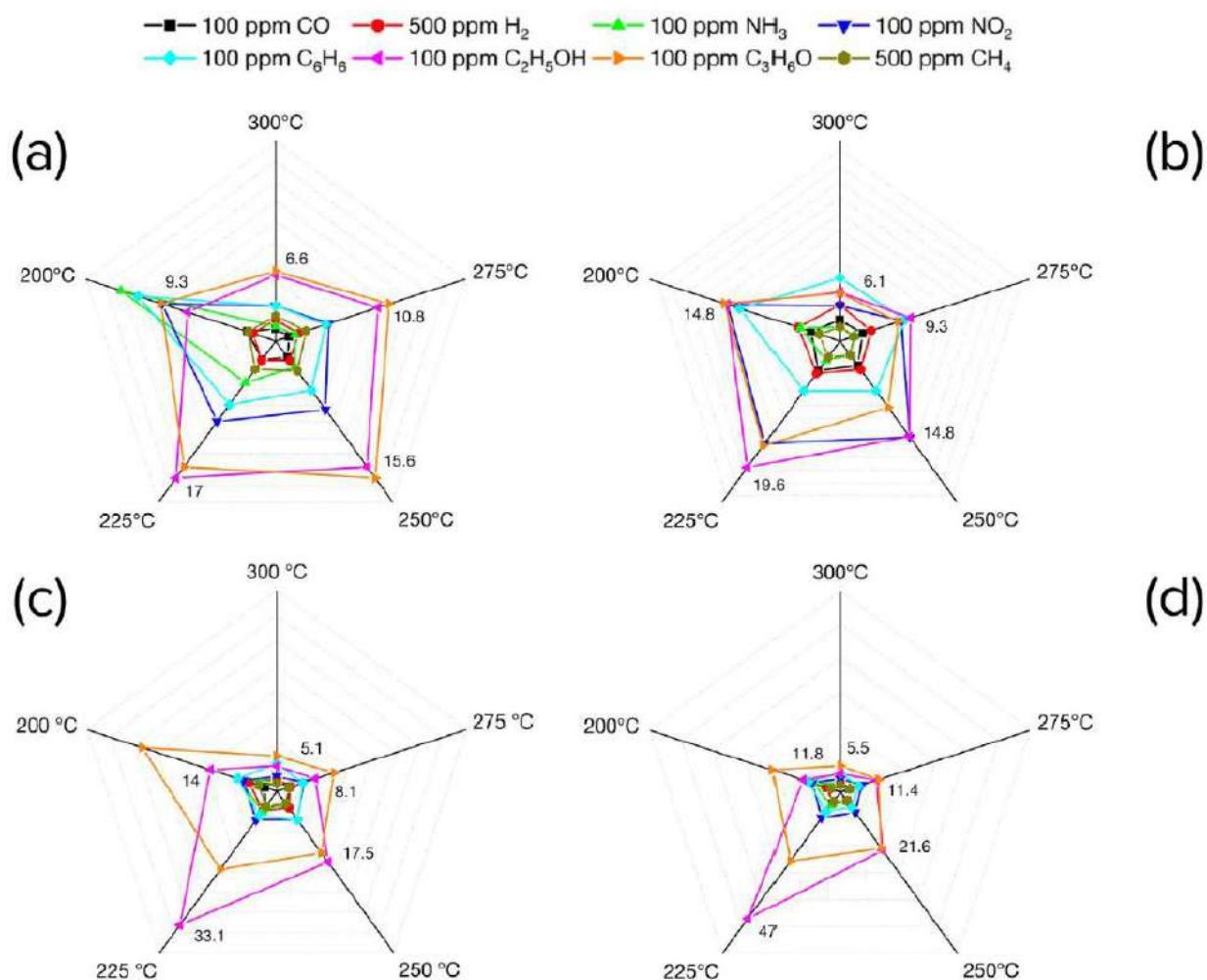


Рис. 60. Диаграммы селективности, составленные из откликов на 100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₂H₅OH, C₃H₆O и 500 ppm CH₄, H₂ при 200-300°C: **Z-05Pt** (a), **Z-1Pt** (b), **Z-2Pt** (c) и **Z-3Pt** (d)

Для образца **Z-05Pt**, содержащего наименьшее количество платины (рис. 60 а), при снижении рабочей температуры наблюдалось увеличение откликов на NH₃, NO₂ и C₆H₆ до 16.3, 12.0 и 14.5, соответственно, с максимумом при 200°C. При увеличении содержания платины в образцах наблюдается тенденция к снижению чувствительности к указанным газам. Так, для образца **Z-3Pt** чувствительность к NH₃, NO₂ и C₆H₆ при 200°C составляет уже 8.5, 8.9 и 10.1, соответственно. Наименьшая чувствительность из всех проанализированных газов наблюдалась к CO, H₂ и CH₄: во всем температурном диапазоне значение откликов не превышало 3.7, 5.5, 5.8 и 4.6 для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt** соответственно. Наивысшая

чувствительность для всех образцов наблюдалась на ацетон и этанол (100 ppm) при температуре детектирования 225°C: отклики составляли 15.6 и 17.0, 16.2 и 19.6, 19.3 и 33.1, 25.6 и 47.0 для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt**, соответственно. Тем не менее, стоит отметить, что значения реакции на H_2 , CH_4 , CO , NH_3 , C_6H_6 и NO_2 также довольно высоки и приемлемы для хеморезистивных газовых датчиков. Полученные ZnO-Pt-рецепторные материалы также можно использовать для детектирования этих газов, например, в массиве газовых датчиков, в которых проблема селективности может быть решена с помощью алгоритмов математической обработки. Так как наилучшая чувствительность для всех образцов отмечалась по отношению к этанолу изучена их чувствительность при температуре 225°C на 4–100 ppm этанола (рис. 61 b). Для образцов с наименьшим содержанием платины **Z-05Pt** и **Z-1Pt** наблюдаются очень близкие значения отклика ($S_{10-100\text{ ppm}} = 5.5\text{--}17.0$ и $5.7\text{--}19.6$ соответственно) во всем диапазоне температур, а увеличение содержания платины на 0.5 % мол. не оказывает существенного влияния на значение отклика. Дальнейшее увеличение содержания платины в нанокompозите ZnO-Pt до 2–3% приводит к существенному росту значения отклика до 7.1–33.2 (**Z-2Pt**) и 13.6–47.1 (**Z-3Pt**) при детектировании 10–100 ppm C_2H_5OH .

При детектировании самой низкой концентрации C_2H_5OH (4 ppm) платина не оказывает существенного влияния на значение отклика (вставка, рис. 61 b,c): для всех образцов наблюдаются примерно одинаковые максимальные значения.

Все зависимости отклика от концентрации этанола хорошо описываются ($R^2=95\text{--}99\%$) степенной функцией уравнения изотермы Фрейндлиха, что характерно для газовых датчиков на основе полупроводниковых оксидов [29].

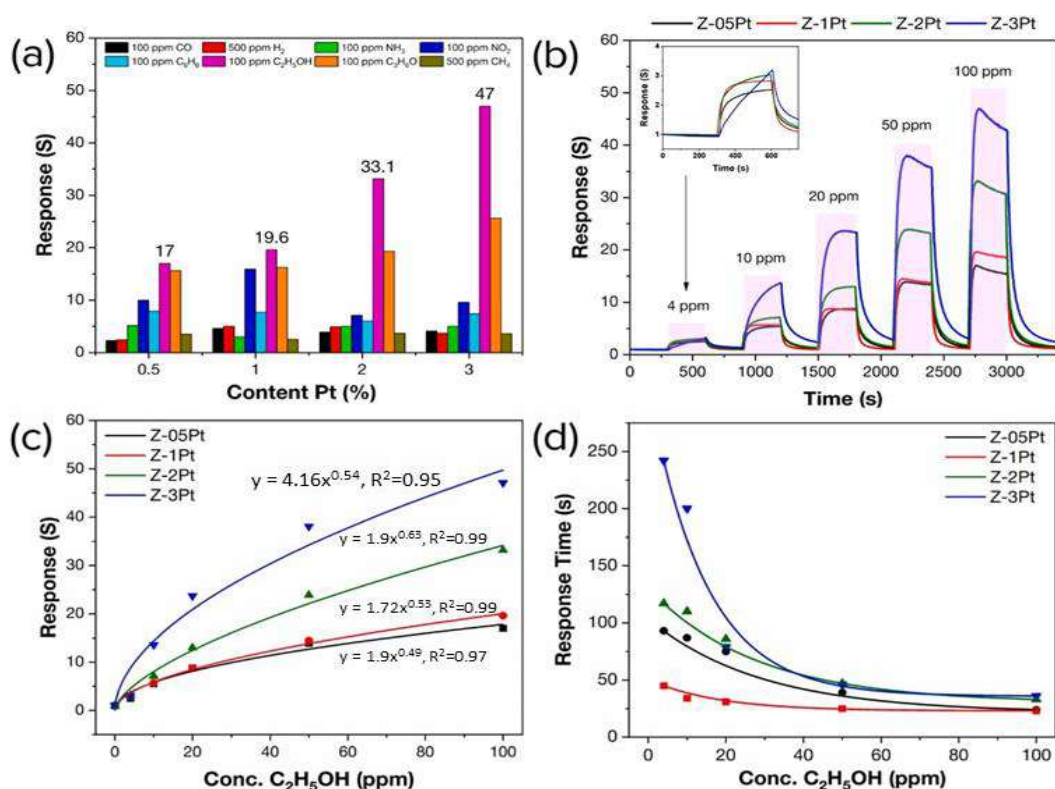


Рис. 61. Диаграмма селективности, составленная из откликов на 100 ppm CO, NH₃, NO₂, C₆H₆, C₂H₅OH, C₃H₆O и 500 ppm CH₄, H₂ (a); отклик на 4-100 ppm C₂H₅OH (b); зависимости отклика (c) и времени отклика (d) от концентрации C₂H₅OH. Для всех данных температура составляет 225°C

При анализе формы полученных откликов сигналов (рис. 61 b) также наблюдаются изменения при увеличении содержания платины. Для образцов с наименьшим содержанием платины (**Z-05Pt** и **Z-1Pt**) форма полученных сигналов близка к прямоугольной. При увеличении содержания платины до 2% (**Z-2Pt**) форма сигналов становится близкой к колоколообразной, а для образца **Z-3Pt** – остроконечной, что свидетельствует об ухудшении кинетических характеристик. Рис. 61 d показывает зависимости времени отклика (t_{90}) материалов при детектировании 4-100 ppm C₂H₅OH. Как видно, для всех образцов наблюдается уменьшение времени отклика при увеличении концентрации C₂H₅OH с 4 до 100 ppm: от 93 до 24, от 45 до 23, от 117 до 33 и от 242 до 36 с для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt**, соответственно. Зависимость во всём диапазоне концентраций можно описать степенной функцией. Самый резкий скачок в уменьшении времени отклика наблюдается при

детектировании 50 ppm C₂H₅OH: t_{90} = 39, 25, 47 и 46 с для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt**, соответственно (табл. 15).

Таблица 15

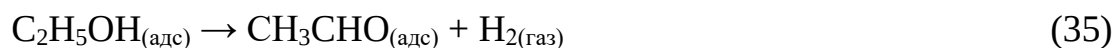
*Газочувствительные характеристики нанокомпозитов ZnO-Pt,
рабочая температура 225°C*

		Z-05Pt	Z-1Pt	Z-2Pt	Z-3Pt
Этанол (4-100 ppm)	Уравнение кривой	$y=1.9x^{0.49}$	$y=1.72x^{0.53}$	$y=1.9x^{0.63}$	$y=4.16x^{0.54}$
	R ² , %	97	99	99	95
	Отклик (S)	2.5-17	2.9-19.6	3.1-33.2	3.1-47.1
	Время отклика	24-93	23-45	33-117	36-242

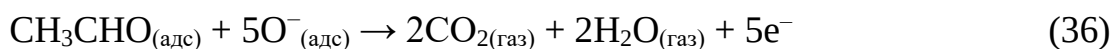
Резкое снижение t_{90} при более высоких концентрациях C₂H₅OH напрямую связано с формой полученных откликов. Для всех образцов при детектировании 50 и 100 ppm форма сигнала содержит максимум (рис. 61 b), достигаемый в начальный момент времени, с последующим снижением сигнала. Такая форма отклика может быть связана с возникновением термокаталитического эффекта в начальный момент времени, когда концентрация этанола резко возрастает. Платина является основным материалом для термокаталитических газовых датчиков, которые широко используются для обнаружения различных летучих органических соединений [154]. Кратковременный термокаталитический эффект может быть вызван экзотермической реакцией окисления этанола, которая приводит к выделению тепла и кратковременному нагреву, что обуславливает дополнительное снижение сопротивления (т. е. увеличению отклика) полупроводника ZnO. Дальнейшее изменение сопротивления связано с процессом релаксации сигнала. Таким образом, самые высокие значения времени отклика наблюдались для образцов **Z-2Pt** и **Z-3Pt** с самым высоким содержанием платины, а самые низкие – для образца **Z-1Pt**.

В целом, процесс детектирования газообразных аналитов с использованием нанокомпозитов ZnO-Pt может быть описан с использованием модели взаимодействия сорбированных ионов кислорода (например, O_(адс)⁻, которые типичны при рабочей температуре, используемой в данной работе

[155]) на поверхности наноматериала с различными газами, которая широко описана в литературе [9,11]. Декорирование полупроводника оксида цинка платиной на границе раздела ZnO-Pt приводит к химической и электронной сенсibilизации, которые подробно рассмотрены в работе [103]. Химическая сенсibilизация связана с каталитическими свойствами платины и с образованием дополнительных частиц $O_{(адс)}^-$ из-за эффекта перетекания, а электронная сенсibilизация – с образованием барьера Шоттки на границе раздела полупроводник/металл, что приводит к изменениям в структуре энергетических зон. На границе раздела ZnO-Pt происходит перераспределение носителей заряда в результате возникновения барьера Шоттки. Оксид цинка имеет меньшую работу выхода электронов по сравнению с платиной (5.2 против 5.93 эВ [103]), поэтому происходит переход электронов из зоны проводимости ZnO в Pt. Из-за этого процесса в восходящей полосе ZnO будет наблюдаться изгиб до тех пор, пока уровни Ферми не выравниваются. Эти явления приводят к увеличению обедненного электронами слоя на поверхности ZnO. Таким образом, образование барьера Шоттки увеличит электрическое сопротивление материала, а его высота барьера будет контролироваться газами, участвующими в сорбции/десорбции. Образование барьера Шоттки подтверждено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: наблюдается смещение основных пиков Zn 2p и Pt 4f при легировании платиной. Кислотные центры ZnO вступают в реакцию дегидратации с образованием этилена, а основные – в реакцию дегидрирования с образованием ацетальдегида. Поверхность ZnO имеет преимущественно основные активные центры, поэтому реакция (35) образования ацетальдегида будет преобладать [156]. Согласно литературным данным, после сорбции этанола на поверхности ZnO могут образовываться промежуточные соединения:



Ацетальдегид, образовавшийся в результате реакции (35), далее окисляется ионами кислорода, адсорбированным на поверхности материала-рецептора (реакция 36):



Образующиеся электроны попадают в обедненный электронами слой на поверхности наночастиц ZnO, что приводит к снижению электрического сопротивления и позволяет зафиксировать хеморезистентный отклик.

Увеличение чувствительности к этанолу при повышении содержания платины в составе нанокompозита ZnO-Pt, наблюдаемое в данном случае, в первую очередь связано с химической сенсibilизацией из-за высокой каталитической способности платины. В результате эффекта перекрёстного реагирования на поверхности рецепторного материала образуются дополнительные ионы кислорода $\text{O}^-_{(\text{адс})}$, которые напрямую участвуют в механизме детектирования. Увеличение количества $\text{O}^-_{(\text{адс})}$ способствует протеканию реакции (36) и повышает хеморезистивный отклик.

Ухудшение кинетических свойств при увеличении содержания платины может быть связано с тем, что газы (этанол и ацетальдегид), участвующие в механизме детектирования, могут сорбироваться непосредственно на платину и обратимо химически связываться с ней, образуя этилоксид платины и ацетальдегид [157]. В результате увеличивается время релаксации всего процесса и, как следствие, время отклика. Эта проблема является критической в процессах реакции окисления этанола, в которых широко используются платиновые электроды [157].

Таким образом, увеличение содержания платины в сенсорном материале способствует повышению чувствительности к этанолу и увеличению времени отклика. Этот эффект обусловлен, во-первых, усилением перекрёстной чувствительности материала и, во-вторых, замедлением десорбции продуктов реакции этанола вследствие их химического связывания с активными центрами платины.

На рис. 62 показаны зависимости значения отклика при детектировании 10 ppm C_2H_5OH от относительной влажности и соответствующие снижения значения отклика. Наибольшее снижение отклика (33, 46, 37 и 58% для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt**, соответственно) для всех образцов наблюдается при увеличении относительной влажности с 0 до 25%. Дальнейшее повышение относительной влажности до 50–75% не вызывает такого значительного падения (при относительной влажности 75% падение отклика составляет 40, 44, 40 и 64% для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt** соответственно – рис. 62 б). Следует отметить, что даже когда величина отклика снижается во влажной атмосфере, она остается довольно высокой ($S = 3.4, 3.2, 3.8$ и 4.0 при 75% относительной влажности для **Z-05Pt**, **Z-1Pt**, **Z-2Pt** и **Z-3Pt** соответственно). Такое поведение крайне важно с практической точки зрения, поскольку во многих случаях детектирования газов приходится проводить при повышенной влажности, в частности в медицине для неинвазивной диагностики дыхания человека.

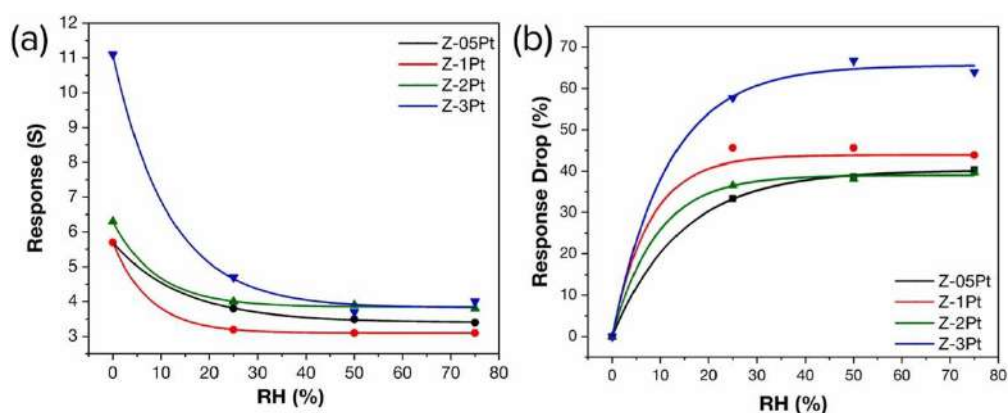


Рис.62. Зависимость отклика при детектировании 10 ppm C_2H_5OH от относительной влажности (а) и соответствующие снижения отклика по сравнению с сухой атмосферой (б). Для всех данных температура детектирования – 225°C

Таким образом, нанокompозиты ZnO -xPt ($x = 0.5, 1, 2, 3$ % мол.), для формирования которых оксид цинка был синтезирован в среде *n*-бутанола, получены с помощью сольвотермального метода при атмосферном давлении и использованы для печати рецепторных слоев на специальных подложках. Обнаружено, что полученные порошки состоят из агломерированных

стержней гексагонального ZnO (152–185 нм), на поверхности которых находятся наночастицы платины размером 2–5 нм. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, установлено, что платина на поверхности ZnO находится в частично окисленном состоянии. Изучена чувствительность нанокомпозитов ZnO-Pt по отношению к CO, H₂, C₆H₆, NO₂, NH₃, CH₄, C₃H₆O и C₂H₅OH при температурах 200–300°C. Показано, что при увеличении содержания платины наблюдается повышение чувствительности к этанолу, а также ухудшение кинетических характеристик его детектирования. Эти особенности связаны с химической и электронной сенсibilизацией в ZnO, а также с возможным образованием промежуточных продуктов при взаимодействии этанола с поверхностью ZnO-Pt. При увеличении содержания относительной влажности газовой смеси до 25% наблюдается резкое снижение чувствительности рецепторных материалов, которое замедляется при дальнейшем увеличении относительной влажности до 75%. Из всех проанализированных материалов-рецепторов образец **Z-1Pt**, содержащий 1 % мол.Pt, показал наилучший набор сенсорных характеристик.

4.2.2.2. Синтез и исследование газочувствительности композитов на основе ZnO, синтезированного в среде этиленгликоля и декорированного наночастицами платины⁶

Для настоящего эксперимента синтез нанокристаллических порошков состава ZnO–yPt (y = 0, 0.5, 1, 3 % мол.) (далее **ZPt0**, **ZPt0.5**, **ZPt1**, **ZPt3**, соответственно) проводили с использованием нанокристаллического ZnO, который получен путем термической обработки раствора гидрата ацетилацетоната цинка $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$ в этиленгликоле $(CH_2)_2(OH)_2$ при 145°C (6 ч). При интенсивном перемешивании в 0.015 М раствор кристаллогидрата гексахлороплатината(IV) водорода $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ в этиленгликоле добавляли навеску наноразмерного ZnO в необходимом мольном соотношении Zn:Pt и подвергали ультразвуковой обработке до получения стабильной дисперсии. Далее система подвергалась термической обработке в масляной бане при температуре 145°C в течение 1 ч (раздел 3.2).

Для выбора условий термической обработки продуктов выполнено исследование их термического поведения в токе воздуха в интервале температур 20–1000°C. Для всех образцов потеря массы при нагреве до температуры 1000°C составляет 5–8%, причем уже при температуре $\geq 300^\circ\text{C}$ это значение составляет 3–6%. ДСК–кривая образца **ZPt0** (рис. 63 а) несколько отличается от **ZPt0.5**, **ZPt1** и **ZPt3** и соответствует таковой описанной в разделе 4.1.3. (рис. 30). Для образцов **ZPt0.5**, **ZPt1** и **ZPt3** вид кривой потери массы схож: наблюдается малоинтенсивный и уширенный экзотермический эффект с максимумом при $\sim 300^\circ\text{C}$, связанный с выгоранием органических фрагментов. На основании полученных данных, можно сделать вывод, что длительной выдержки при температуре 350°C достаточно для полного удаления органических фрагментов из состава образцов.

⁶ При подготовке данного раздела использована статья автора: Mokrushin A.S., Nagornov I.A., Simonenko T.L. et al. // Mater. Sci. Eng. B 2021. V. 271. P. 115233. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115233>

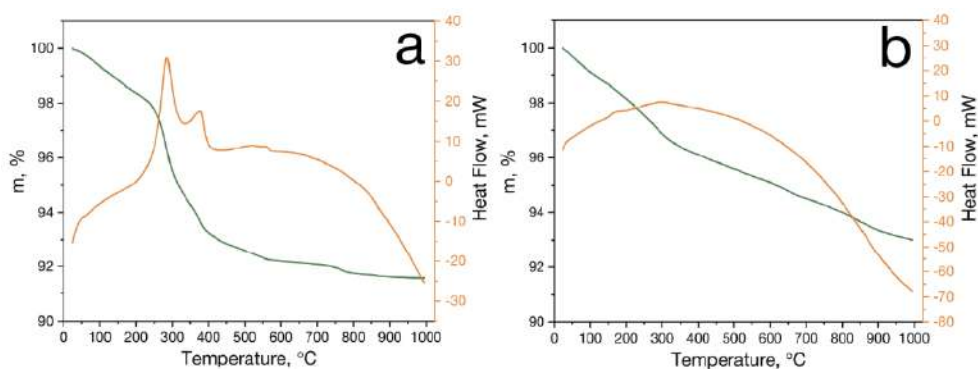


Рис. 63. ДСК (оранжевый) и ТГА (зеленый) кривые **ZPt0** (a) и **ZPt0.5** (b) в токе воздуха

Полученные порошки перетирались в ступке в присутствии раствора этилцеллюлозы в α -терпинеоле (массовая доля частиц твердой фазы составляла ~20%) для получения пасты. Для нанесения газочувствительных покрытий ZnO-Pt применялся метод пневматической микроплоттерной печати.

Поскольку морфология нанокomпозитов является сложной, ее особенности суммированы в табл. 16

Таблица 16

Характеристики нанокomпозитов ZnO-Pt: средний размер кристаллитов (L), средний размер частиц ($d_{\text{част}}$), форма и средний размер агрегатов, удельная поверхность ($S_{\text{пов}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{пор}}$), средняя арифметическая шероховатость покрытий (R_a), работа выхода электрона (W_F)

Образец	L, нм	$d_{\text{част}}$, нм	Форма агрегатов	Размер агрегатов, нм	$S_{\text{пов}}$, м ² /г	$D_{\text{пор}}$, нм	R_a , нм	W_F , эВ
ZPt0	16	25±5	Сфера	364±180	42	2	64.0	4.443
ZPt0.5	25	29±4	Сфера	294±116	45	7	35.3	4.471
ZPt1	26	33±4	Сфера	241±72	51	2	39.3	4.547
ZPt3	27	36±5	Сфера/эллипсоид	258±90	26	4	44.3	4.754

Как видно из рентгенограммы (рис. 64 а), порошки всех составов имеют характерный набор рефлексов гексагональной фазы вюрцита (PDF 01-070-8070). Для образца **ZPt3** с максимальным содержанием платины дополнительно при $2\theta=39^\circ$ наблюдается слабоинтенсивный рефлекс платины (PDF 00-004-0802). Для других образцов рефлексы платины из-за малого содержания и высокой дисперсности не виден на фоне более интенсивных рефлексов ZnO. Средний размер кристаллитов (L) для всех образцов ZnO-Pt

(табл. 16) составляет 25-27 нм, что значительно больше, чем у индивидуального ZnO (16 нм).

Фазовый состав полученных покрытий (рис. 64 б) полностью совпадает с таковым для порошков. Помимо рефлексов фазы вюрцита присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам подложки: α -Al₂O₃ и Pt (PDF 00-005-0712 и 00-004-0802, соответственно).

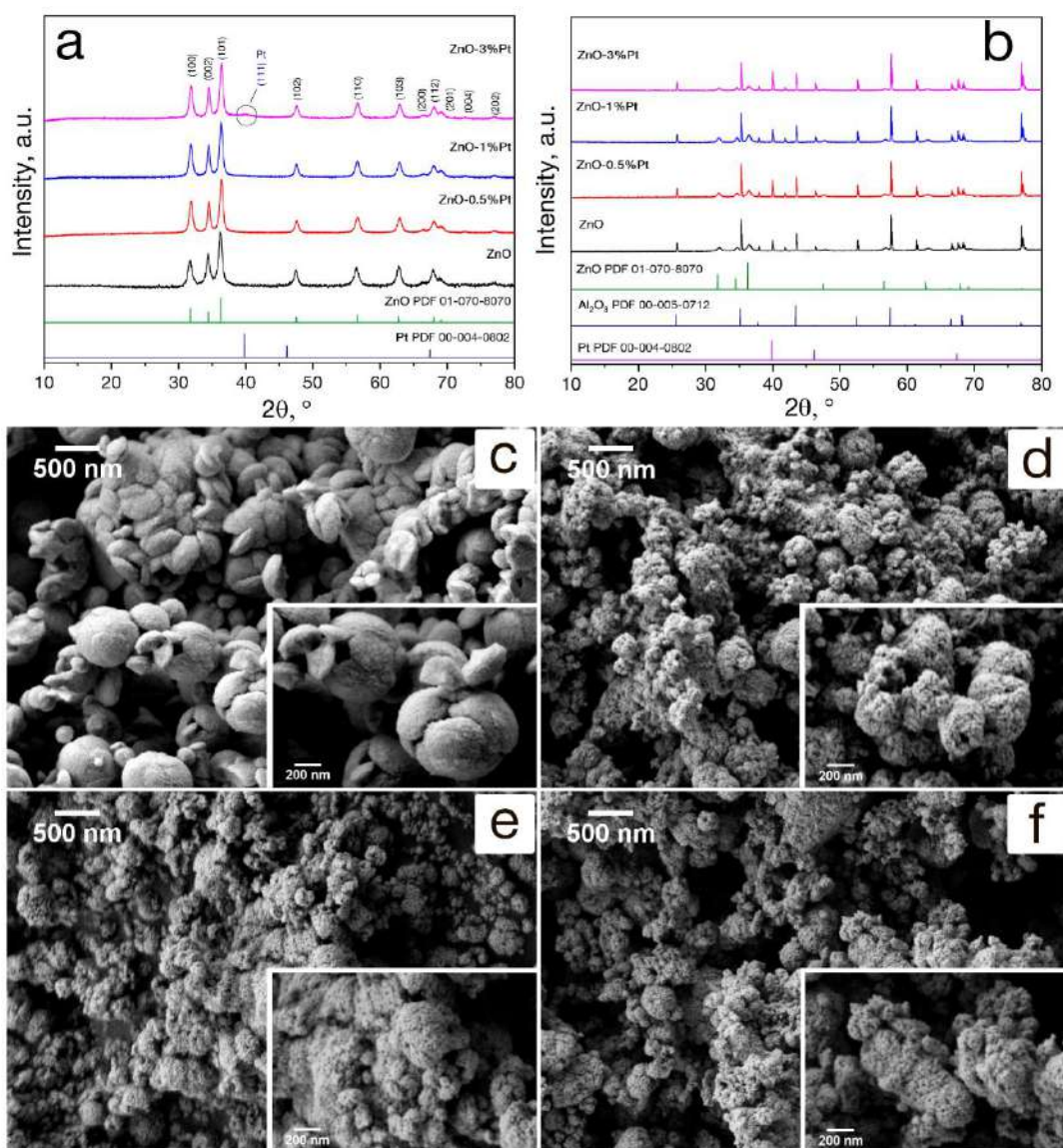


Рис. 64. Рентгенограммы порошков ZnO-Pt (а) и пленок на их основе (б), а также РЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pt с врезками на большем увеличении: **ZPt0** (с), **ZPt0.5** (d), **ZPt1** (е), **ZPt3** (f)

Элементный состав полученных порошков и пленок изучен методом EDX, который подтвердил наличие платины. Рассчитанные соотношения металлов (Zn:Pt) совпадают в пределах погрешности используемого метода

измерения с рассчитанными значениями при загрузке прекурсоров на этапе синтеза нанопорошков ZnO–yPt ($y = 0, 0.5, 1, 3$ % мол.).

Микроструктура образцов изучена с применением РЭМ (64 с-f). Установлено, что все образцы состоят из сферических частиц, с увеличением содержания платины от 0 до 3 % мол. наблюдается рост среднего размера частиц с 25 ± 5 до 36 ± 5 нм (табл. 16), что, вероятно, связано с более высокоэнергетическими плоскостями платины [158,159], способствующими дополнительной агрегации частиц ZnO. Полученные данные хорошо согласуются с рассчитанными значениями средних размеров кристаллитов. Порошки сильно агрегированы (рис. 64 с-f), индивидуальный ZnO состоит из сферических агломератов размером 364 ± 180 нм. При декорировании платиной наблюдается уменьшение размера агломератов до 258 ± 90 нм. Образцы ZnO-Pt значительно отличаются по своей микроструктуре от индивидуального ZnO, агрегаты по своей форме визуально напоминают цветную капусту, являются более пористыми, а с увеличением содержания платины до 3 % мол. встречаются эллиптические агрегаты.

Данные ПЭМ (рис. 65) показали, что для платиносодержащих образцов **ZPt0.5** (b), **ZPt1** (c) и **ZPt3** (d) наночастицы платины (размером 2–4 нм) декорируют поверхность агрегатов ZnO и преимущественно локализуются между частицами оксида цинка.

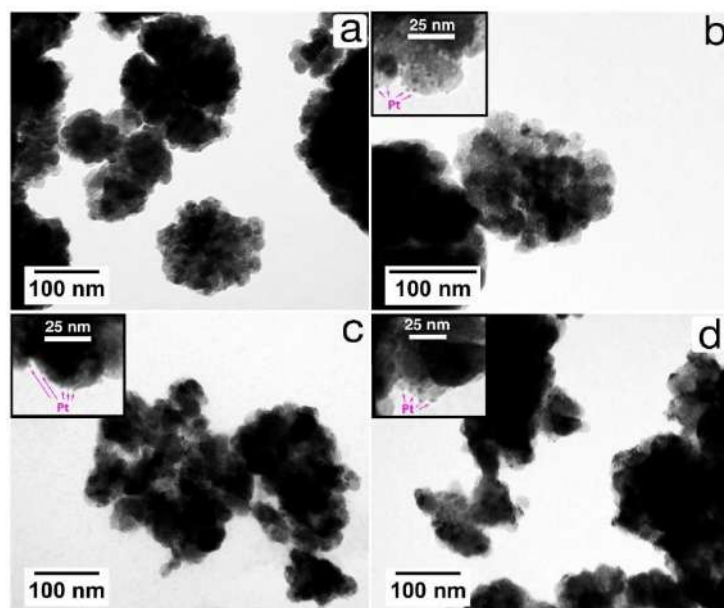


Рис. 65. Микрофотографии ПЭМ образцов ZnO (a) и платиносодержащих образцов **ZPt0.5** (b), **ZPt1** (c) и **ZPt3** (d)

Методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 66) установлено, что ветвь адсорбции для порошков в начале координат является слегка вогнутой и далее переходящей в большой выпуклый участок относительно оси P/P_0 , что позволяет отнести ее к IV типу. Наличие петли гистерезиса (тип А, характерный для цилиндрических пор), вызванной присутствием мезопор, также подтверждает это. По данным БЭТ, порошок индивидуального оксида цинка (**ZPt0**) обладает удельной площадью поверхности ($S_{\text{пов}}$) $42 \text{ м}^2/\text{г}$ со средним размером пор $\sim 2 \text{ нм}$. После декорирования ZnO наночастицами платины до 1 % мол. наблюдается некоторое увеличение $S_{\text{пов}}$ до $51 \text{ м}^2/\text{г}$, а дальнейшее увеличение содержание платины до 3 % мол. приводит к существенному снижению $S_{\text{пов}}$ до $26 \text{ м}^2/\text{г}$, что, вероятно, связано с сильной агрегацией частиц за счет наличия большого количества кластеров платины на поверхности оксида цинка. Значения $S_{\text{пов}}$, $D_{\text{пор}}$ для всех образцов представлены в табл. 16.

Микроструктура и некоторые электрофизические свойства поверхности полученных пленок ZnO-Pt изучены методом АСМ. Как и в случае с порошками, мелкие частицы агрегированы в более крупные образования размером 70–200 нм.

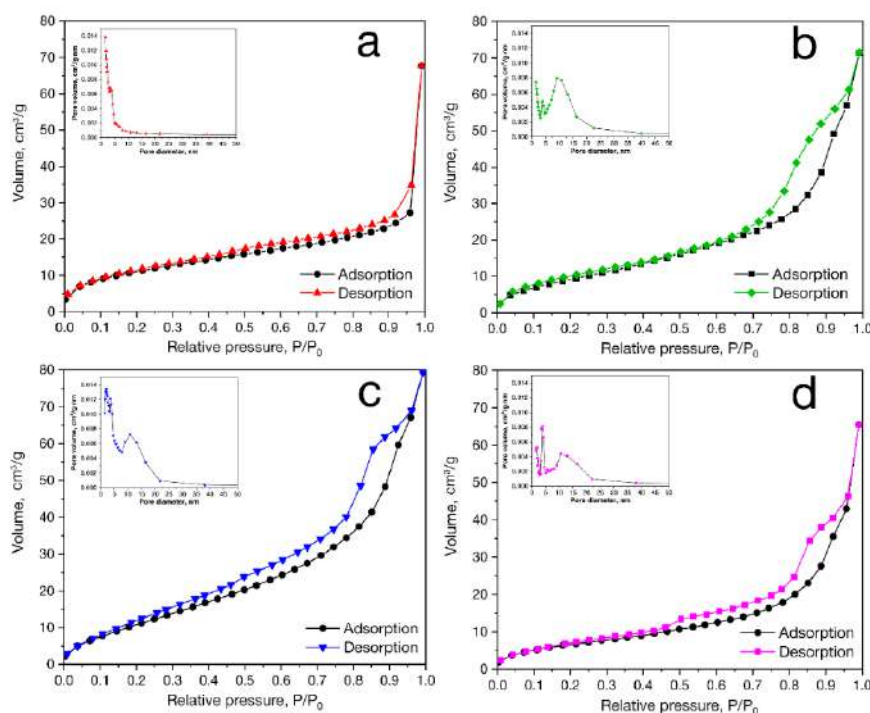


Рис. 66. Изотермы сорбции-десорбции по БЭТ со вставками распределения пор по размерам: **ZPt0** (a), **ZPt0.5** (b), **ZPt1** (c), **ZPt3** (d)

На микрофотографиях (рис. 67 a-d) видно, что все полученные пленки состоят из агрегатов сферической или эллиптической формы. Максимальный перепад высот на площади 25 мкм² достигает 1000 нм для чистого ZnO и 400 нм – для декорированного платиной, что говорит об их относительно меньшей шероховатости (значения шероховатости R_a приведены в табл. 16). Данные Кельвин-зондовой силовой микроскопии (КЗСМ) показали, что поверхностный потенциал для ZnO распределен достаточно равномерно. Для платиносодержащих образцов (рис. 67 f-h) наблюдается увеличенный по сравнению с ZnO разброс по значениям контактного потенциала с более низкими значениями в низинах поверхности, что может говорить о смещении электронной плотности и локализации в этой области наночастиц платины. Таким образом, активные сорбционные центры могут в большей степени располагаться на границах между оксидными зернами, что хорошо согласуется с данными ПЭМ. По результатам КЗСМ рассчитаны значения работ выхода для всех образцов (табл. 16). Показано, что декорирование платиной приводит к увеличению работы выхода электрона с поверхности материала с 4.443 (ZPt0) до 4.754 эВ (ZPt3), а также к повышению поверхностного потенциала. Это хорошо согласуется с имеющимися литературными данными: работа выхода платины выше (5.60–5.93 эВ), чем для ZnO (4.09–5.20 эВ) [103,160,161].

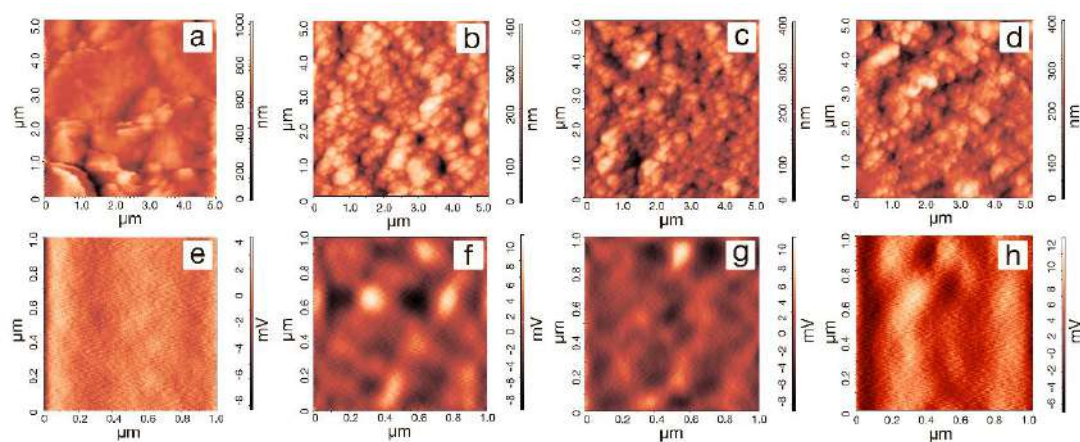


Рис. 67. Результаты АСМ для пленок ZnO-Pt на датчике: топография – верхний ряд, распределение поверхностного потенциала с вычетом базовой линии – нижний ряд;

ZPt0 (a, e), ZPt0.5 (b, f), ZPt1 (c, g), ZPt3 (d, h)

Полученные толстые пленки нанопорошков на основе ZnO-Pt использованы в качестве рецепторных слоев в составе хеморезистивного газового датчика. На первом этапе исследований для всех образцов измерены отклики на заданные концентрации различных газов–аналитов (100 ppm CO, NH₃, бензола, 10 ppm NO₂ и 1600 ppm H₂) при рабочих температурах 225–300°C. При меньших температурах детектирования сопротивление образцов в токе синтетического воздуха составляло более 1 ГОм, поэтому отклик измерить не удалось. Выбор концентраций анализируемых газов сделан исходя из областей применения: CO, NH₃, NO₂ и бензол являются токсичными анализитами с низкими значениями ПДК [162], а H₂ – взрывоопасным газом [163].

На рис. 68 представлены диаграммы селективности для пленок всех составов **ZPt0** (a), **ZPt0.5** (b), **ZPt1** (c), **ZPt3** (d) с указанием величин максимальных откликов.

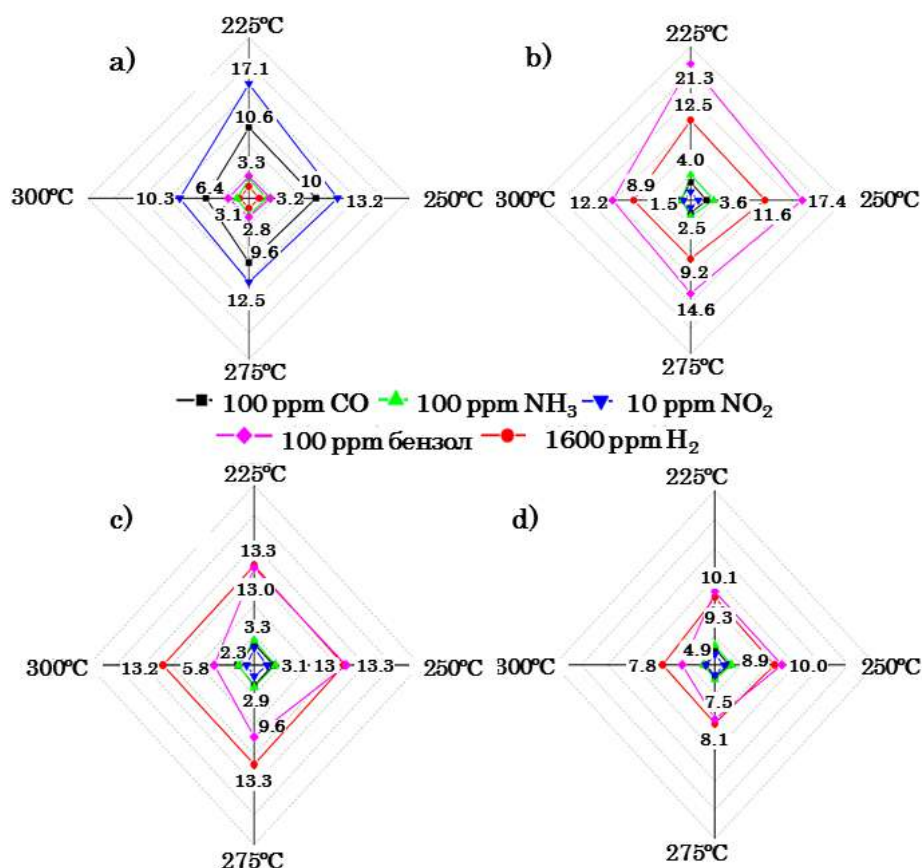


Рис. 68. Диаграммы селективности для пленок составов **ZPt0** (a), **ZPt0.5** (b), **ZPt1** (c), **ZPt3** (d)

Индивидуальный ZnO показал заметные отклики на CO и NO₂ во всем температурном интервале, что было отмечено для него в предыдущих разделах. На 100 ppm NO₂ количественно зафиксировать наблюдающийся отклик не представляется возможным, так как при низких рабочих температурах (225–250°C) сопротивление при напуске газа превышало 1 ГОм. В связи с этим изучены отклики на меньшую концентрацию – 10 ppm NO₂. Как видно из рис. 68 а, при уменьшении рабочей температуры с 300 до 225°C отклик на 10 ppm NO₂ увеличивается с 10.3 до 17.1.

При декорировании платиной селективность полученных нанокompозитов заметно изменилась по сравнению с индивидуальным ZnO (рис. 68): все образцы, содержащие платину, показали заметную чувствительность к бензолу и водороду (табл. 17). Для **ZPt0.5** отклики на другие газы–аналиты не превысили 4.0, для **ZPt1** – 3.3, а для **ZPt3** – 2.7 во всем температурном интервале.

Для изучения возможности детектирования более низких концентраций газов изучены отклики на 4–100 ppm бензола (рис. 69 а–b) и 100–1600 ppm H₂ (рис. 69 с–d) при рабочей температуре 250°C. Наихудшую чувствительность к бензолу и водороду показала пленка ZnO: при увеличении концентрации бензола с 4 до 100 ppm и водорода с 100 до 1600 ppm отклик увеличился с 1.1 до 3.3 и с 1.1 до 1.6 соответственно. Пленка **ZPt0.5** показала наибольший отклик на бензол для всех образцов при увеличении концентрации отклик увеличился с 2.9 (4 ppm) до 17.4 (100 ppm). Дальнейшее увеличение содержания платины в нанокompозите ZnO-Pt до 1 и 3 % мол. привело к последовательному, но не кардинальному снижению отклика на бензол во всем диапазоне концентраций: для **ZPt1** отклик равен 2.6 и 13.5, для **ZPt3** 2.0 и 10.0 при детектировании 4 и 100 ppm бензола соответственно. На рис. 69 b представлена зависимость отклика от концентрации бензола. Для ZnO установленная зависимость хорошо описывается линейной функцией, а для образцов **ZPt0.5**, **ZPt1** и **ZPt3** – уравнением изотермы Фрейндлиха [164]. Данная зависимость является типичной для хеморезистивных газовых

сенсоров и хорошо соотносится с имеющимися литературными данными [165,166]. Все уравнения, описывающие зависимость отклика от концентрации бензола, а также значения коэффициента детерминации (R^2) представлены в табл. 17.

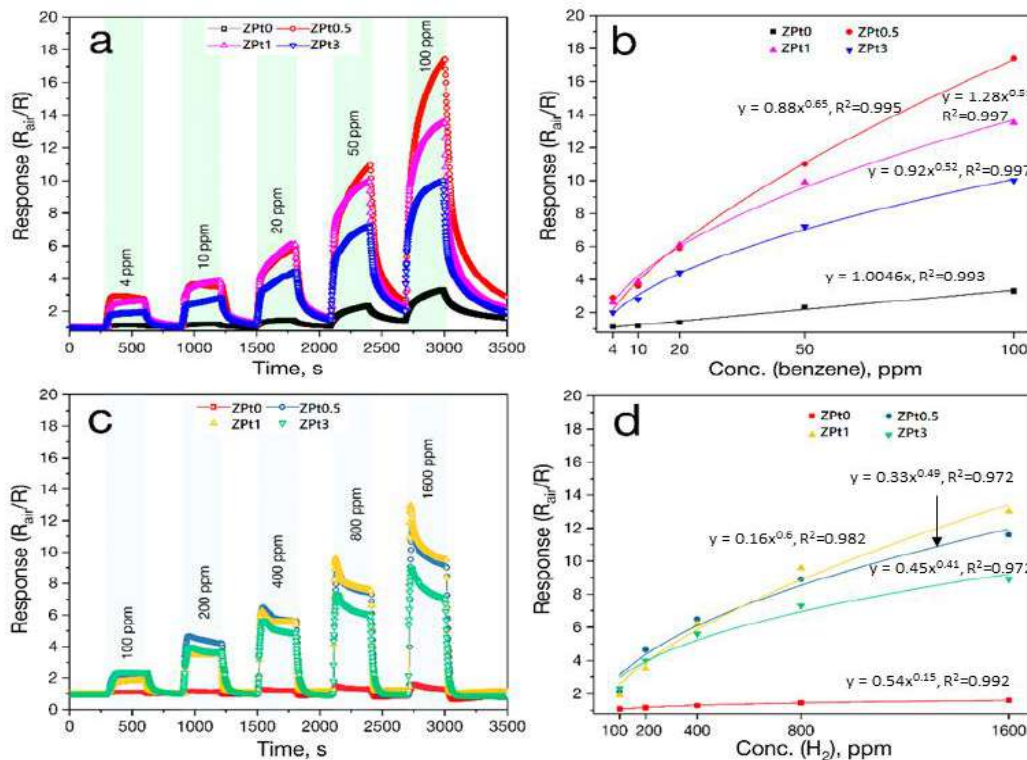


Рис. 69. Отклики рецепторных материалов на основе ZnO-Pt на 4–100 ppm бензола (a) и 100–1600 ppm H₂ (c) и соответствующие их кривые уравнения Фрейндлиха (b и d соответственно) при рабочей температуре 250°C

Наибольший отклик на высокие концентрации H₂ (400–1600 ppm) показал образец с содержанием платины в 1 % мол. (**ZPt1**): при увеличении концентрации H₂ от 100 до 1600 ppm отклик увеличивается с 1.9 до 13.0. В целом, платиносодержащие образцы показали примерно одинаковые отклики на низкие концентрации H₂ (100–400 ppm): для **ZPt0.5** отклик на 100 ppm равен 2.1, а на 400 ppm – 4.6; для **ZPt1** и **ZPt3** аналогичные значения составили 1.9 и 6.2 и 2.3 и 5.6, соответственно. При высоких концентрациях H₂ разница в величине отклика ощущается более существенно: на 1600 ppm отклик для **ZPt0.5** равен 11.6, а для **ZPt3** – 8.9. На рис. 69 d представлены зависимости отклика от концентрации H₂ в газовой смеси. Как и для бензола, зависимость можно описать кривой изотермы адсорбции Фрейндлиха.

*Газочувствительные характеристики нанокмпозитов ZnO-Pt,
рабочая температура 250°C*

		ZPt0	ZPt0.5	ZPt1	ZPt3
Водород (100-1600 ppm)	Уравнение кривой	$y=0.5424x^{0.1451}$	$y=0.33226x^{0.4854}$	$y=0.16106x^{0.5994}$	$y=0.4473x^{0.4101}$
	R ² , %	99.2	97.2	98.2	97.2
	Отклик (S)	1.1–1.6	2.1–11.6	1.9–13.0	2.3–8.9
	Время отклика, с	62–42	60–24	151–13	97–25
Бензол (4-100 ppm)	Уравнение кривой	$y=1.0046 + 0.02341x$	$y=0.8783x^{0.6474}$	$y=1.2807x^{0.5142}$	$y=0.9203x^{0.5197}$
	R ² , %	99.3	99.5	99.7	99.7
	Отклик (S)	1.1–3.3	2.9–17.4	2.6–13.5	2.0–10.0
	Время отклика, с	39–211	34–191	55–119	89–130

Если рассматривать формы получаемых сигналов при детектировании бензола (рис. 69 а) и водорода (рис. 69 с), то можно отметить, что они различаются. При малых концентрациях содержания аналита (для бензола 4–10 ppm, для водорода 100 и 200 ppm) форма получаемых сигналов платиносодержащих образцов близка к прямоугольной.

При увеличении концентрации бензола в газовой смеси величина отклика изменяется на колоколообразную, что объясняется увеличением времени отклика: даже при протекании 5 мин сигнал не успевает выйти на плато. При больших концентрациях водорода наблюдается другая форма сигнала, характеризующаяся сначала резким увеличением отклика (снижением сопротивления), постепенно выходящим на стабильное плато. Такой эффект может быть вызван термокаталитическими процессами, характерных для водорода в присутствии платины [167]. Большие концентрации водорода при напуске приводят к более интенсивной экзотермической реакции на поверхности рецепторного наноматериала. Резкий нагрев полупроводникового ZnO приводит к соответствующему снижению сопротивления, что и наблюдается в данном случае. В дальнейшем происходит релаксация процесса и сигнал выравнивается.

На рис. 70 представлена воспроизводимость сигнала при напуске 10 ppm бензола (a) и 400 ppm H₂ (b). Установлено, что получаемый сигнал при первом напуске газа-аналита отличается от всех остальных. При последующих пусках происходит стабилизация сигнала и отклик хорошо воспроизводится.

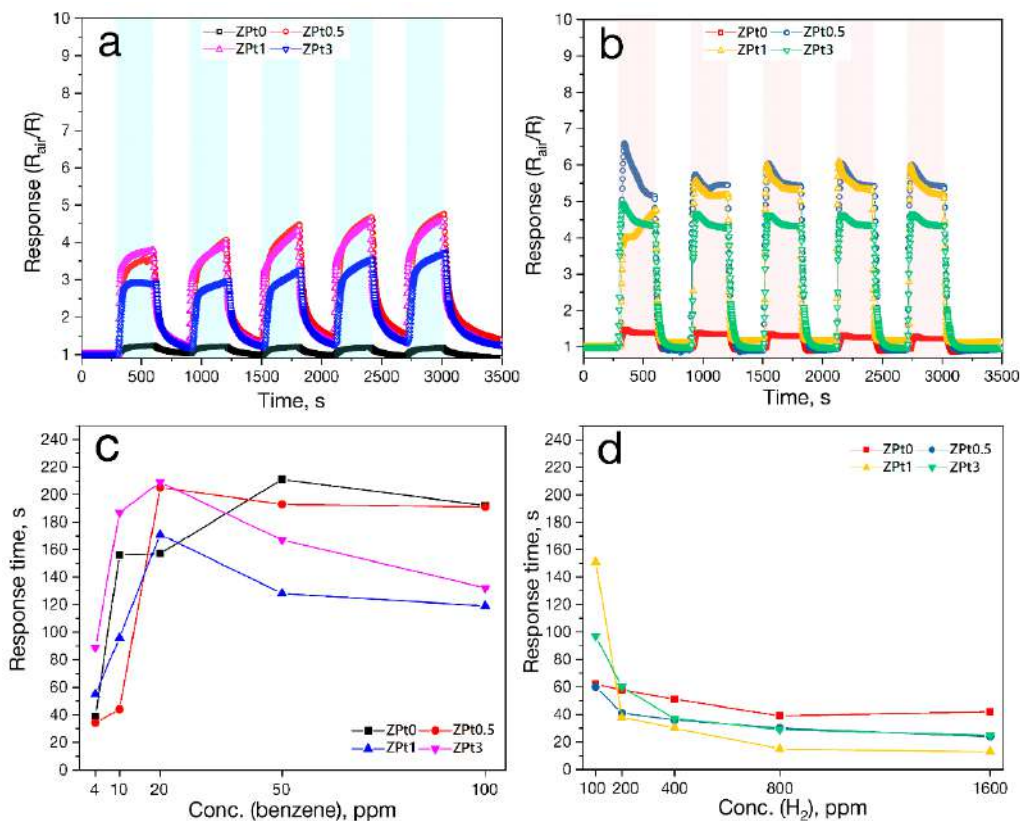


Рис. 70. Воспроизводимость сигнала при напуске 10 ppm бензола (a) и 400 ppm H₂ (b), а также зависимость времени отклика от концентрации бензола (c) и водорода (d) для всех образцов

Рассчитаны время отклика при детектировании бензола и водорода (табл. 17 и рис. 70 c–d). При увеличении концентрации бензола с 4 до 20 ppm (для платиносодержащих образцов) время отклика (t_{0-90}) увеличивается с 34 до 205 с (ZPt0.5), с 55 до 171 с (ZPt1), с 89 до 209 с (ZPt3). При дальнейшем увеличении концентрации газа до 100 ppm наблюдается снижение времени отклика до 119–191 с. На рис. 70 с представлена зависимость времени отклика от концентрации бензола для всех образцов. Установлено, что наилучшими кинетическими характеристиками обладает образец с содержанием платины в 1 % мол. (ZPt1).

При детектировании водорода наблюдаются более низкие значения отклика (по сравнению с бензолом) из-за возникающего термокаталитического эффекта, приводящего к резкому снижению сопротивления в самом начале напуска газа. При увеличении концентрации водорода со 100 до 1600 ppm время отклика для всех образцов снижается: с 62 до 42 с (ZnO), с 60 до 24 с (**ZPt0.5**), с 151 до 13 с (**ZPt1**) и с 97 до 25 с (**ZPt3**). На рис. 70 d представлена зависимость времени отклика от концентрации водорода для всех образцов. Показано, что наилучшими характеристиками обладает образец с содержанием платины 1 % мол. (как и в случае с бензолом). Вероятно, это может быть связано с тем, что образец **ZPt1** обладает наибольшей удельной площадью поверхности среди всех образцов, оптимальным размером и равномерным распределением наночастиц платины на поверхности оксида цинка (табл. 16).

Таким образом, сольвотермальным методом синтезированы высокодисперсные порошки ZnO–yPt (где $y = 0, 0.5, 1$ и 3 % мол.) из оксида цинка, полученного в среде этиленгликоля. Полученные порошки использованы для печати рецепторных слоев на специальные датчики. По данным РФА, порошки и пленки имеют кристаллическую структуру вюрцита с незначительными рефлексами платины. Наноматериалы представляют собой сферические частицы ZnO, размер которых увеличивается от 25 до 36 нм с повышением содержания платины, декорированные наночастицами платины диаметром 2–4 нм.

Удельная площадь поверхности порошков ZnO–Pt составила 26–51 м²/г. С применением КЗСМ рассчитана работа выхода электрона для области 1 мкм² и установлено, что она увеличивается с 4.443 до 4.754 эВ при увеличении содержания платины с 0 до 3 % мол., что свидетельствует об образовании барьера Шоттки на границе ZnO–Pt. Полученные порошки использованы для микроплоттерной печати рецепторных слоев на специальные датчики.

Для полученных покрытий состава ZnO-Pt комплексно изучена газочувствительность. Показано, что при декорировании ZnO, синтезированного из этиленгликоля, наночастицами платины происходит уменьшение чувствительности к NO₂ и CO и увеличение чувствительности к бензолу и водороду из-за возникающей химической и электронной сенсibilизации (табл. 18). Платиносодержащие пленки показали высокий отклик на 4–100 ppm бензола ($S = 2.9–17.4$) и 100–1600 ppm водорода ($S = 2.3–13.0$). Образцы продемонстрировали хорошую воспроизводимость сигнала; время отклика при детектировании водорода (13–151 с) ниже по сравнению с бензолом (34–191 с) из-за возникающего термокаталитического эффекта.

Высокий отклик на бензол и водород у образцов ZnO, модифицированных платиной, можно объяснить созданием на поверхности центров избирательного каталитического окисления путем диссоциативной адсорбции молекул O₂, известного также как спилловер-эффект.

Сравнение хеморезистивных газочувствительных свойств покрытий на основе системы ZnO-Pt

Состав	Форма агрегатов	Размер кристаллитов, нм	Газ-аналит, концентрация, ppm	Рабочая температура, °C	R_0/R (R/R_0^*)
ZnO	Сферы из эллиптических параболоидов	16	NO ₂ , 10	225	17.1*
			бензол, 100	250	3.3
			водород, 1600		1.6
ZnO-0.5 % мол.Pt	Сфера	25	NO ₂ , 10	225	~3*
			бензол, 100	250	17.4
			водород, 1600		11.6
ZnO-1 % мол.Pt	Сфера	26	NO ₂ , 10	225	~3*
			бензол, 100	250	13.5
			водород, 1600		13.0
ZnO-3 % мол.Pt	Сфера	27	NO ₂ , 10	225	~3*
			бензол, 100	250	10.0
			водород, 1600		8.9

4.2.2.3. Синтез и изучение сенсорных свойств нанокompозитов ZnO–yPd

($y = 0, 0.5, 1, 3 \text{ \% мол.}$)⁷

Для синтеза нанокompозитов ZnO-yPd ($y=0, 0.5, 1.0, 3.0 \text{ \% мол.}$) использован ZnO, полученный путем термической деструкции гидрата ацетилацетоната цинка $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле. Методика синтеза описана в разделе 3.2. В кратце, к дисперсии оксида цинка в этиленгликоле добавляли рассчитанное количество хлорида палладия (II) и подвергали термической обработке при 145°C в течение 6 ч. Далее по тексту будут использованы следующие обозначения образцов ZnO-yPd ($y= 0, 0.5, 1.0$ и $3.0 \text{ \% мол.}$): **Z**, **Z-05Pd**, **Z-1Pd** и **Z-3Pd** соответственно.

Из данных термического анализа видно (рис. 71 а), что основная потеря массы для всех образцов, содержащих палладий, заканчивается при температуре ~285 °C. Для образца ZnO основная потеря массы заканчивается при температуре ~370 °C, что значительно выше по сравнению с образцами ZnO-Pd. Процессы потери массы в этих температурных интервалах в значительной степени обусловлены окислением органических фрагментов и выгоранием остаточного углерода. Начало окисления наноструктурированных порошков индивидуального палладия до PdO, судя по литературным данным [168], начинается при температурах выше 200°C и продолжается до температур выше 400°C. Это экзотермический процесс, сопровождающийся увеличением массы. Таким образом, процессы удаления органических фрагментов и окисления палладия могут перекрываться, что объясняет различное поведение кривых ТГА для ZnO и ZnO-Pd. При дальнейшем повышении температуры (в диапазоне температур ~370–700 °C) значения на кривых ТГА (рис. 71 а) для порошков ZnO-Pd становятся постоянными (образцы **Z-05Pd** и **Z-1Pd**) или увеличиваются (**Z-3Pd**), что сопровождается экзо-эффектами на кривых ДСК (рис. 71 б). Вероятно, эти процессы связаны с продолжающимся окислением металлического палладия в образцах. Прирост

⁷ При подготовке данного раздела использована статья автора: Mokrushin A.S., Nagornov I.A. et al. // J. Alloys Compd. 2024. V. 1009. P. 176856. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176856>

массы (+0.25 %) на кривых ТГА наблюдается только для образца с максимальным содержанием палладия (**Z-3Pd**), а для образцов **Z-05Pd** и **Z-1Pd** эффект прироста массы может быть нивелирован другими процессами из-за низкого содержания палладия в образцах. Для образца **Z-3Pd** максимальный прирост массы по сравнению с первой общей потерей массы (при $\sim 360^\circ\text{C}$) составил +0.25 % при $\sim 640^\circ\text{C}$, что можно соотнести с процессом полного окисления палладия до PdO. При температурах 714°C (**Z-05Pd**), 764°C (**Z-1Pd**) и 773°C (**Z-3Pd**) на кривых ДСК наблюдаются экзотермические экстремумы, связанные с потерей массы. Стоит отметить, что с увеличением содержания палладия в образцах наблюдается смещение максимума в сторону более высоких температур. Этот процесс может быть связан с восстановлением оксида палладия до металлического палладия [169,170] и продолжающимся процессом удаления остаточного углерода из микроструктуры порошка.

Таким образом, для получения термически стабильного нанокompозита ZnO-Pd, способного к воспроизводимой работе при рабочих температурах сенсорного элемента (оптимально до 300°C), на основе данных ДСК/ДТА порошков выбраны условия их дополнительной термической обработки: 400°C в течение 2 ч в воздушной атмосфере.

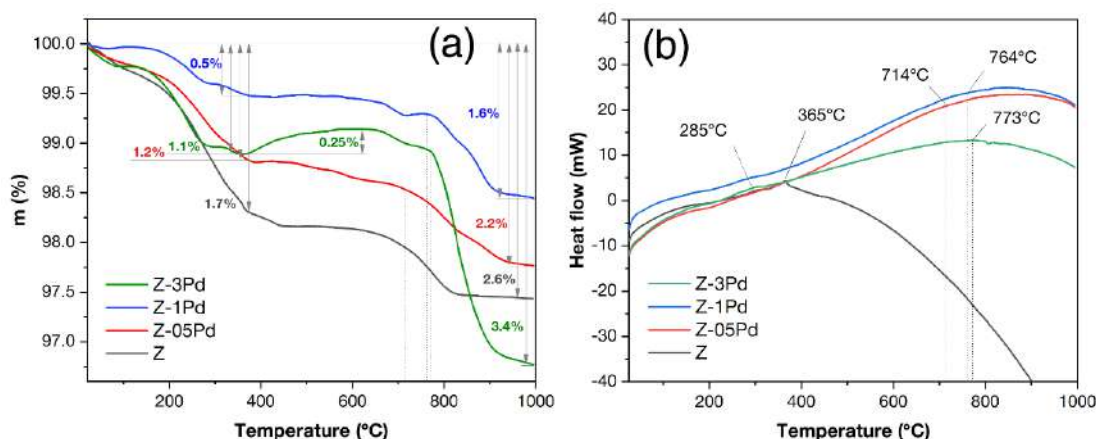


Рис. 71. Термический анализ (ДСК/ТГА) порошков ZnO-Pd в токе воздуха при температуре 25–1000°C: кривые ТГА (а) и ДСК (б)

Согласно результатам РФА порошков (рис. 72 а), наблюдается характерный набор рефлексов гексагональной вюрцитной фазы ZnO [171]. Для

образцов, содержащих палладий, в дополнение к фазе ZnO, наблюдаются рефлексы от гранецентрированной кубической кристаллической решетки палладия (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) при 40.1° (111) и менее интенсивные рефлексы тетрагонального PdO ($P4_2/mmc$) при $33.8, 41.9, 54.7$ и 60.9° , соответствующие плоскостям (002), (110), (112) и (103) [172]. Стоит отметить, что с увеличением содержания палладия в образцах интенсивность его рефлексов естественным образом возрастает.

Фазовый состав полученных плёнок (рис. 72 б) совпадает с фазовым составом порошков, но помимо рефлексов вюрцитной фазы присутствуют дополнительные рефлексы, относящиеся к материалам подложки: α - Al_2O_3 и Pt. Из-за интенсивных рефлексов от материалов подложки (Al_2O_3 и Pt) рефлексы от палладия не видны на дифрактограммах плёнок ZnO-Pd.

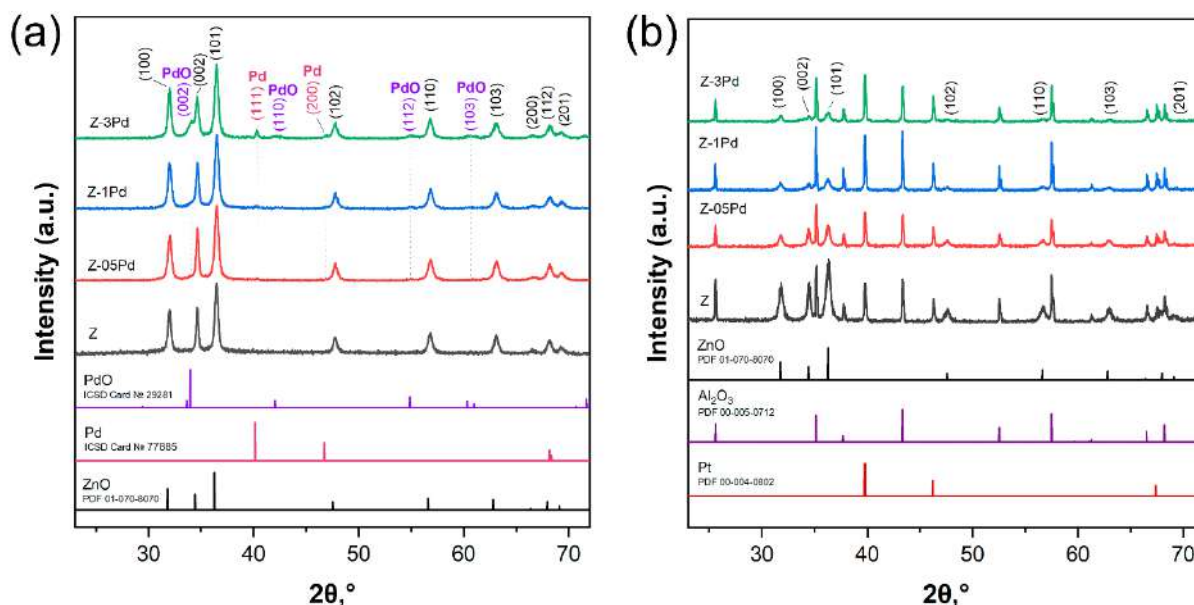


Рис. 72. Рентгенограммы нанокompозитов ZnO-Pd: порошки (а) и плёнки (б)

Химический состав полученных порошков и плёнок изучен с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Количественное содержание металлов (Zn и Pd) рассчитано по соотношению цинка и палладия (n_{Zn}/n_{Pd}). ICP-OES показала, что полученные значения n_{Zn}/n_{Pd} отличаются от расчётного значения не более чем на 3%, что находится в пределах погрешности. Таким образом, содержание палладия в

образцах составляет 0.5 ± 0.015 , 1.0 ± 0.03 и 3.0 ± 0.09 % мол. для **Z-05Pd**, **Z-1Pd** и **Z-3Pd**, соответственно. На рис. 73 показаны карты распределения O, Zn и Pd по данным EDX-анализа для образцов ZnO-Pd. Как видно, все элементы равномерно распределены по площади наноматериалов, а палладий локализован в местах с пониженным содержанием цинка и кислорода.

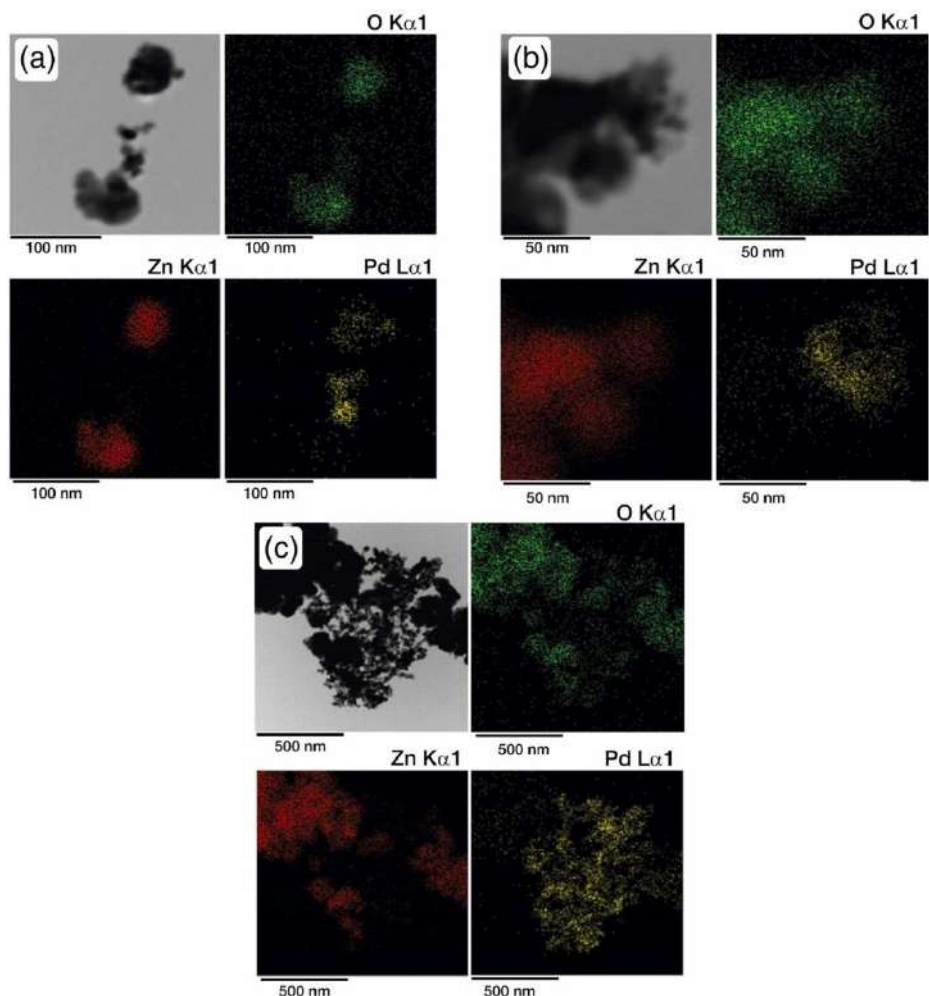


Рис. 73. Профили элементного картирования (EDX) образцов **Z-05Pd** (a), **Z-1Pd** (b) и **Z-3Pd** (c)

На рис. 74 а показан обзорный спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии нанокompозитных образцов ZnO-Pd. Спектр содержит сигналы пиков элементов: Zn, Pd, O и C. Вероятно, углерод входит в состав CO₂, сорбированного на поверхности материалов, а также оставшихся органических фрагментов после синтеза и термообработки. Спектры РФЭС Zn 2p (рис. 74 c) показывают два пика Zn 2p_{1/2} и Zn 2p_{3/2}: при 1021.5–1021.8 эВ и 1044.6–1044.9 эВ. Спин-орбитальное расщепление для всех образцов

составило 23.1 эВ, что типично для ZnO с вюрцитной структурой и хорошо согласуется с литературными данными [173]. При увеличении содержания палладия в образцах до 3% наблюдается смещение максимумов пика Zn 2p на 0.2 эВ в сторону более низких энергий, что может указывать на влияние добавления палладия, которое приводит к изменению электронной плотности и образованию барьера Шоттки на границе раздела ZnO-Pd.

На рис. 74 d показаны спектры РФЭС для Pd 3d. После деконволюции полученных спектров на графиках можно увидеть два ярко выраженных пика Pd 3d_{3/2} и Pd 3d_{5/2} при 341.6–341.7 и 335.9–336.2 эВ, которые относятся только к одному химическому состоянию палладия. Судя по имеющимся в литературе данным, максимум поглощения Pd 3d_{5/2} для металлического палладия находится в диапазоне 334.8–335.4 эВ, а для оксидных форм — в диапазоне 335.5–336.8 эВ [174–177]. В данном случае максимум пика Pd 3d_{5/2} находится на уровне 335.9–336.2 эВ, что ближе всего к фазе оксида палладия. Стоит отметить, что при увеличении содержания палладия в образцах с 1% до 3% наблюдается смещение максимума пиков Pd 3d на 0.3 эВ в сторону более высоких энергий, что может указывать на увеличение содержания PdO по отношению к палладию при увеличении концентрации декорирующего металла [174], а также на образование барьера Шоттки на границе раздела ZnO/Pd и Pd/PdO. Расчётные значения содержания палладия на поверхности образцов, полученные методом РФЭС, показали его избыток до 10 раз по сравнению с данными ICP-OES. С учётом малой проникающей способности метода РФЭС полученные данные могут указывать на локализацию палладия на поверхности наночастиц ZnO.

На рис. 74 b показаны спектры O 1s. Как видно, спектры демонстрируют два пика O_L и O_S: при 530 эВ и 532 эВ для всех образцов нанокomпозитов ZnO-Pd. Пик O_L относится к кислороду в кристаллической структуре ZnO и PdO (O²⁻), а сигнал O_S, вероятно, относится к кислородсодержащим группам, сорбированным на поверхности (например, O⁻, CO₂ и т. д.) [178,179].

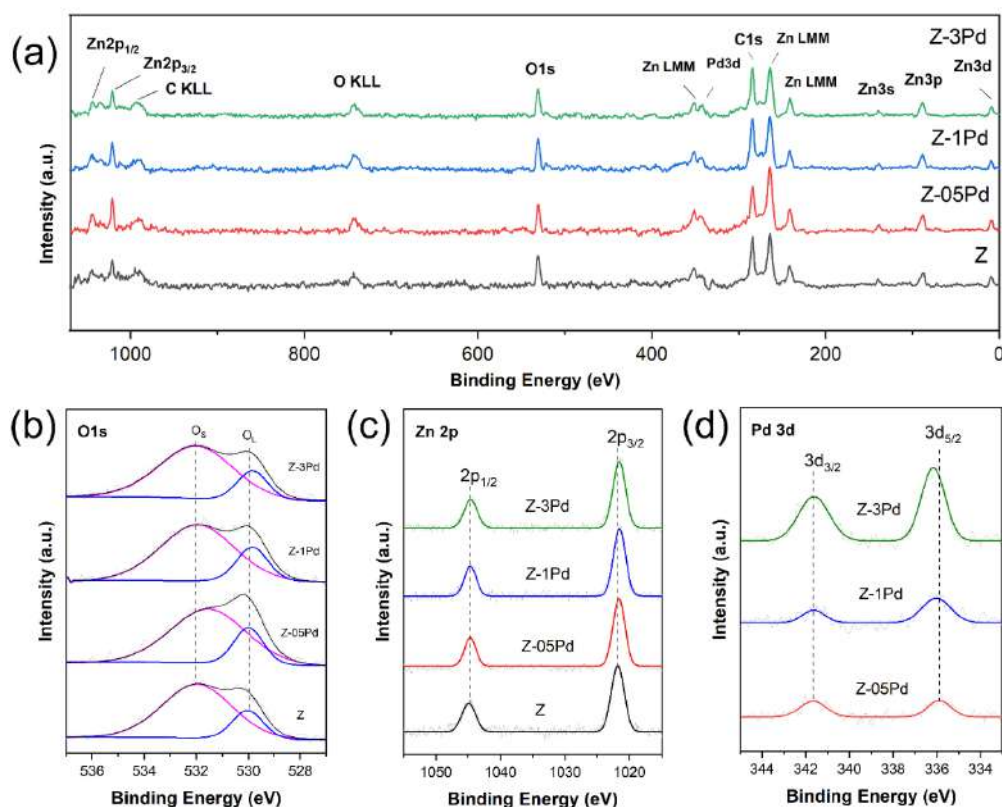


Рис. 74. РФЭС-спектры порошков ZnO-Pd: общий вид (a), O 1s (b), Zn 2p (c), Pd 3d (d)

Микроструктура и дисперсность полученных порошков ZnO-Pd изучены с помощью ПЭМ и РЭМ. Согласно данным ПЭМ (рис. 75 а), отдельные частицы ZnO состоят из вытянутых наночастиц со средней длиной 60 ± 14 нм и шириной 40 ± 6 нм. Для образца **Z-05Pd** (рис. 75 б) наблюдается сохранение поперечных размеров наночастиц ZnO. При увеличении содержания палладия в образцах (**Z-1Pd** и **Z-3Pd**) наностержни округляются и приобретают форму, близкую к эллипсу, со средним диаметром 46 ± 13 нм и 51 ± 9 нм соответственно (рис. 75 с-d).

На представленных ПЭМ-микрофотографиях (рис. 75) видны более мелкие наночастицы палладия, которые располагаются на поверхности наночастиц оксида цинка. Размер наночастиц палладия для образцов **Z-05Pd**, **Z-1Pd** и **Z-3Pd** составил 4 ± 1 , 7 ± 2 и 7 ± 2 нм соответственно. Таким образом, при увеличении содержания палладия в образцах ZnO-Pd происходит изменение формы наночастиц оксида цинка, а также увеличение среднего размера наночастиц палладия.

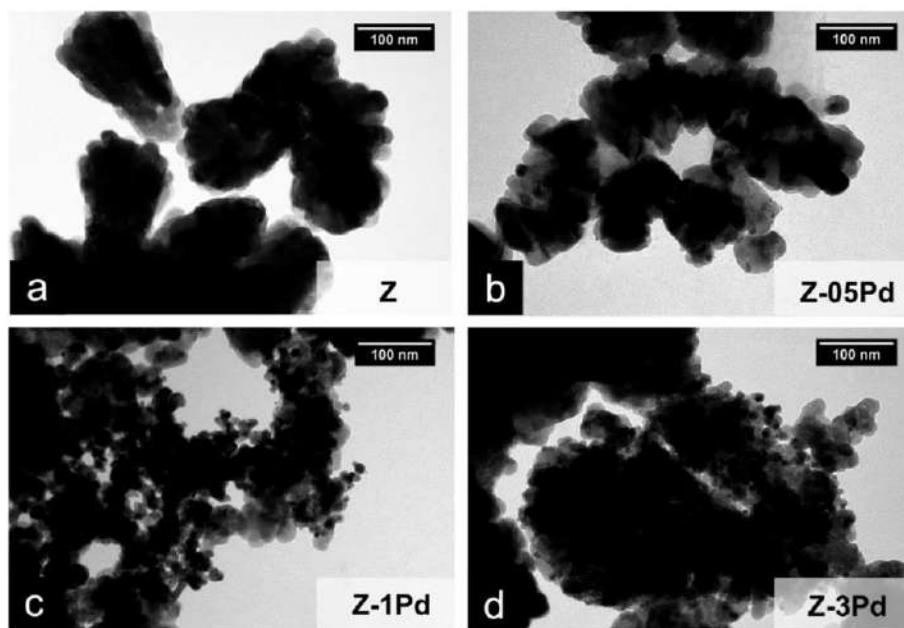


Рис. 75. ПЭМ-микрофотографии порошков ZnO/Pd: Z (a), Z-05Pd (b), Z-1Pd (c) и Z-3Pd (d)

На рис. 76 представлены РЭМ-микрофотографии порошков нанокompозитов ZnO-Pd. Все полученные порошки состоят из наночастиц ZnO размером 40-60 нм. С повышением содержания палладия в образцах степень агрегации агломератов повышается из-за влияния высокоэнергетических плоскостей палладия, которые выступают в качестве связующего.

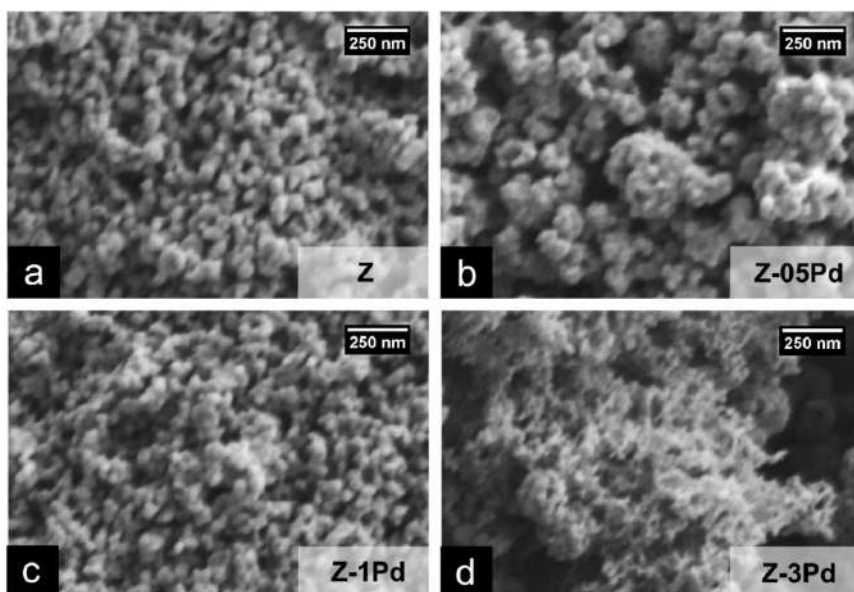


Рис. 76. РЭМ-микрофотографии порошков ZnO-Pd: Z (a), Z-05Pd (b), Z-1Pd (c) и Z-3Pd (d)

Микроструктура наночастиц Pd@PdO на поверхности оксида цинка дополнительно изучена (рис. 77) с помощью ПЭМ высокого разрешения. Установлено, что наночастицы Pd@PdO имеют средний размер 3–5 нм и могут объединяться в более крупные частицы размером до 10 нм. Межплоскостное расстояние ZnO составляет 0.25 нм, что соответствует плоскости (101) гексагональной вюрцитной фазы (PDF 00–036–1451). Для образцов, содержащих палладий, дополнительно присутствуют решёточные полосы с межплоскостными расстояниями 0.22 и 0.27 нм, что соответствует плоскостям (111) и (002) для Pd (PDF 00–046–1043) и PdO (PDF 00–041–1107), соответственно. Таким образом, в основном PdO локализуется на поверхности, а Pd — внутри наночастиц.

После комплексного анализа порошков ZnO-Pd можно сделать вывод, что палладий находится в частично окисленной форме. Судя по данным РФЭС, в полученных спектрах (рис. 74) отсутствуют пики, связанные с металлическим палладием. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 77), средний размер наночастиц Pd@PdO составляет порядка 3–5 нм, что может быть больше, чем глубина проникновения рентгеновских лучей. Согласно результатам анализа, методом ДСК/ТГА (рис. 71), процесс окисления палладия продолжается до ~640°C, что намного выше температуры термообработки образцов (400°C). Таким образом, при температуре термообработки синтезированных нанокомпозитов 400°C палладий должен находиться в частично окисленной форме. Наличие металлической фазы палладия подтверждается данными РФА (рис. 73). Таким образом, учитывая всё вышесказанное, можно сделать вывод, что наночастицы Pd@PdO имеют структуру, близкую к «ядро@оболочка», где ядром является металлический палладий, а оболочкой — оксид палладия.

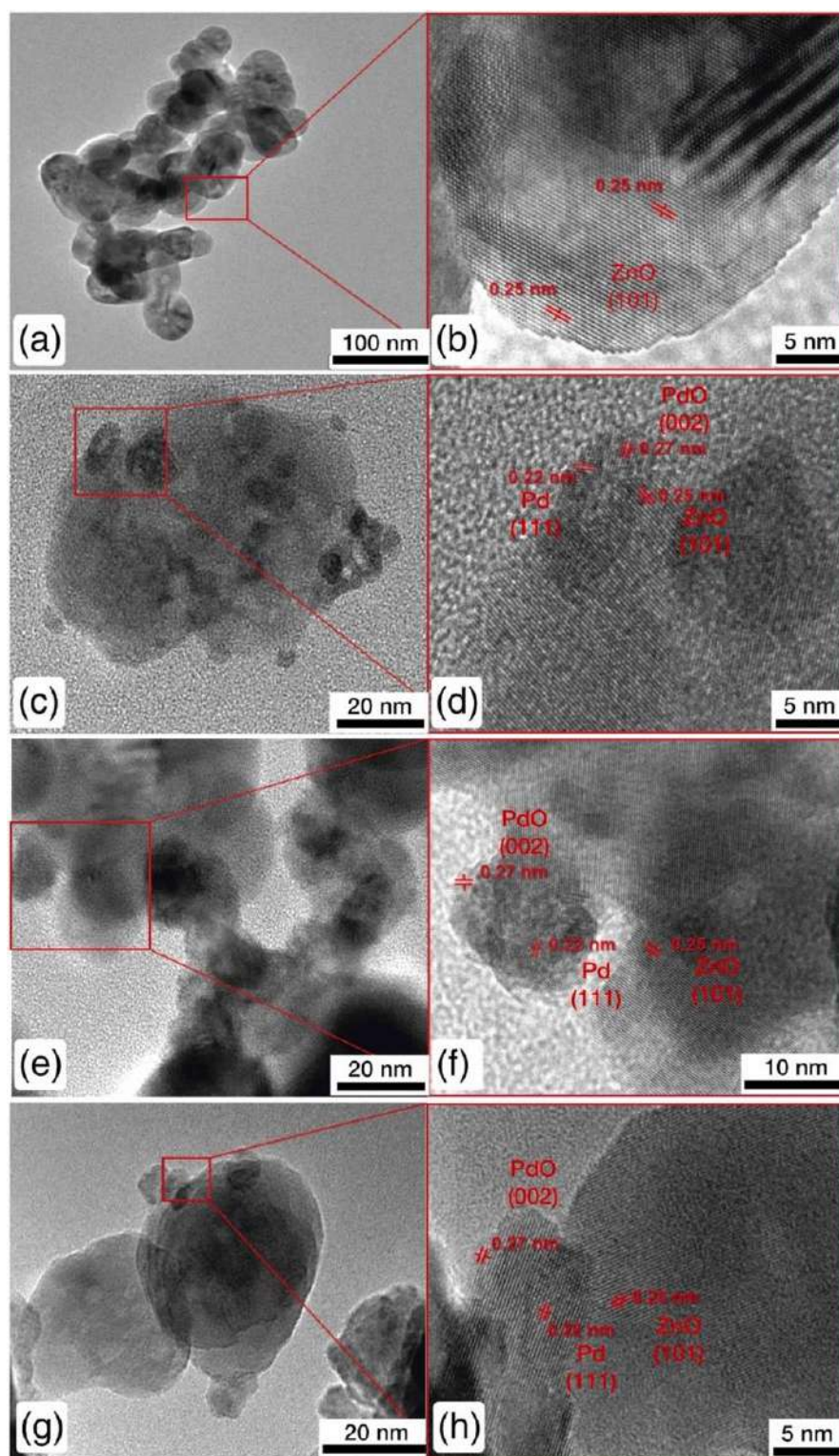


Рис. 77.
Микрофотографии
ПЭМ высокого
разрешения порошков
ZnO-Pd: **Z** (a-b),
Z-05Pd (c-d), **Z-1Pd** (e-
f) и **Z-3Pd** (g-h)

Изучение хеморезистивных свойств покрытий, полученных на основе полученных наноконпозитов ZnO-Pd, проводили в несколько этапов. На первом этапе изучения получены отклики на различные газы (CO , NH_3 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NO_2 , H_2 , CH_4) при заданной концентрации аналита. Измерения проводились при различных рабочих температурах – от 300 до 150°C. На основании полученных данных из откликов были построены

лепестковые диаграммы (рис. 78). Как можно видеть, у всех изучаемых наноматериалов при повышенных температурах наблюдается высокая чувствительность к ЛОС – этанолу и ацетону. Для индивидуального ZnO наибольший отклик наблюдался на 100 ppm этанола ($S=55.5$) и ацетона ($S=29.3$) при 250°C . При уменьшении рабочей температуры до 150°C чувствительность к этанолу и ацетона заметно уменьшалась и увеличивался отклик на 100 ppm NO_2 ($S=19.7$ при 150°C). Высокая чувствительность ZnO к NO_2 при средних температурах является достаточно типичным явлением, что объясняется сильным химическим сродством к NO_2 и основными свойствами ZnO [180]. Процесс взаимодействия ZnO с NO_2 было подробно изучено в работах [3], [181,182].

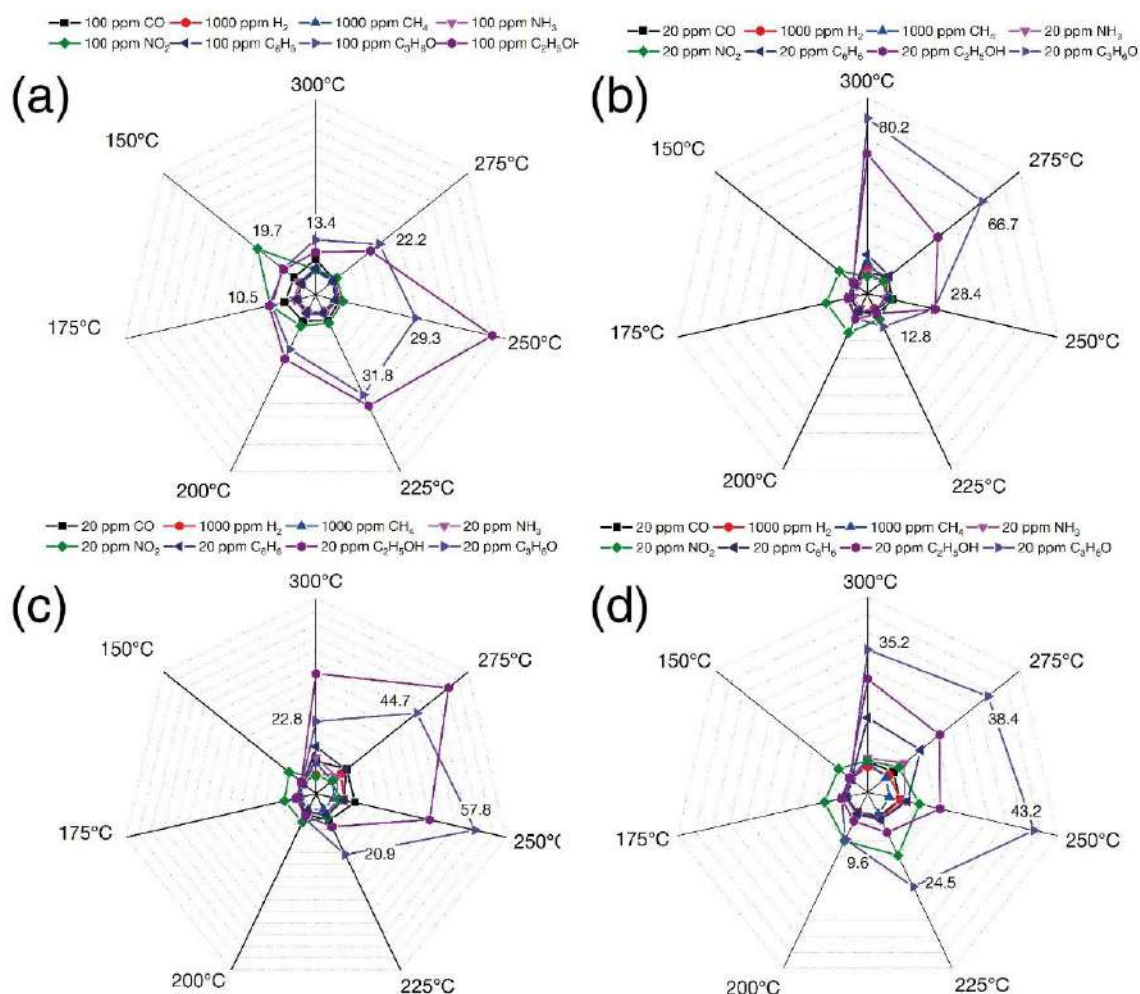


Рис. 78. Лепестковые диаграммы селективности плёнок ZnO-Pd, составленные из откликов на различные газы (CO , NH_3 , C_6H_6 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NO_2 , H_2 , CH_4) при различных рабочих температурах ($150\text{--}300^{\circ}\text{C}$): Z (a), Z-05Pd (b), Z-1Pd (c) и Z-3Pd (d)

При декорировании оксида цинка палладием происходит заметное изменение газочувствительности. Для полученных нанокмпозитов ZnO-Pd наблюдалось существенное увеличение отклика на этанол и ацетон. Так, при увеличении содержания палладия в образцах до 0.5-3 % мол. отклик на 20 ppm ацетона и этанола при 300-250°C увеличился до 28.4-80.2 и 29.0-63.1, 22.8-57.8 и 41.1-39.9, 35.2-43.2 и 26.8-15.9 для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, соответственно. Наибольший отклик на ацетон наблюдался при 250°C для образцов **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, а для **Zn-05Pd** при 300°C (рис. 79 а). При температуре детектирования 250°C отклик на другие газы не превышал 7.8, 10.4 и 9.9 для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, соответственно.

На рис. 79 б приведена столбчатая диаграмма селективности при рабочей температуре 250°C, а также значения коэффициента селективности (Sel), рассчитанные по уравнению (37), которые составили 1.02, 1.44 и 2.7 для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd** соответственно.

$$Sel = S_g/S_2 \quad (37),$$

где S_g – отклик при детектировании газа-аналита; S_2 – отклик на заданную концентрацию газа, к которому наблюдали наибольшее значение отклика. Видно, что все образцы демонстрируют повышенную чувствительность также к этанолу. Далее более подробно была изучена газочувствительность образцов при детектировании ацетона при 250°C.

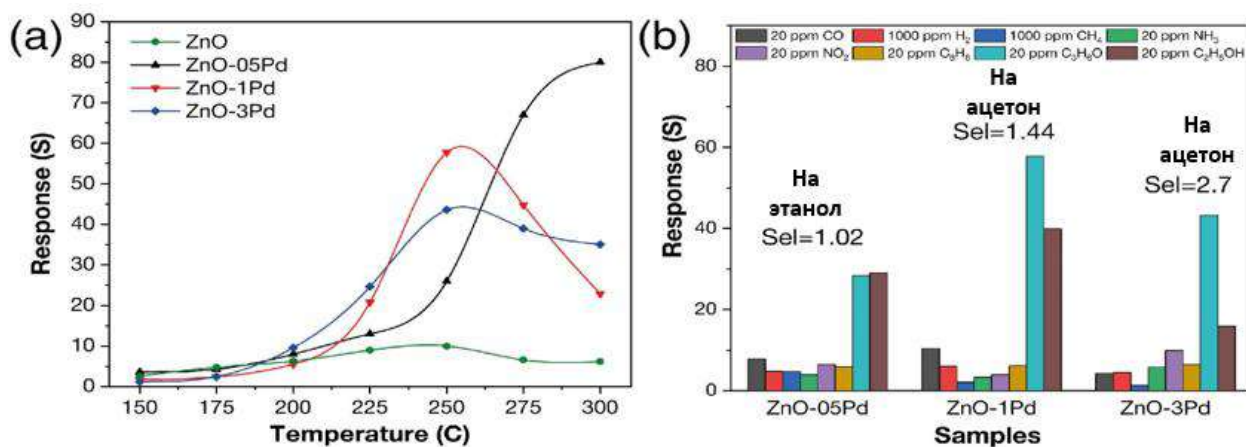


Рис. 79. Зависимость отклика на 20 ppm ацетона от рабочей температуры (а) и столбиковая диаграмма селективности при 250°C с указанием значения коэффициента селективности (Sel) (б) для плёнок плёнок ZnO-Pd

Изучены отклики при детектировании 4-20 ppm ацетона (рис. 80 а). При увеличении концентрации ацетона с 4 до 20 ppm наблюдается линейное (рис. 80 б) увеличение отклика с 6.4 до 28.1, с 9.5 до 57.8 и с 7.7 до 42.4 для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, соответственно. Для сравнения также приведены данные для индивидуального ZnO для которого отклик на 4-20 ppm ацетона составил 2.2-9.9. Как можно видеть (рис. 80 а-б) декорирование палладием приводит к существенному увеличению отклика на ацетон во всём концентрационном интервале. Наибольший отклик из анализируемых образцов наблюдался для нанокompозита, содержащего 1 % мол. Pd (**Zn-1Pd**). Зависимость отклика от концентрации ацетона для всех образцов хорошо описывается ($R^2=99.8-99.9\%$) прямой.

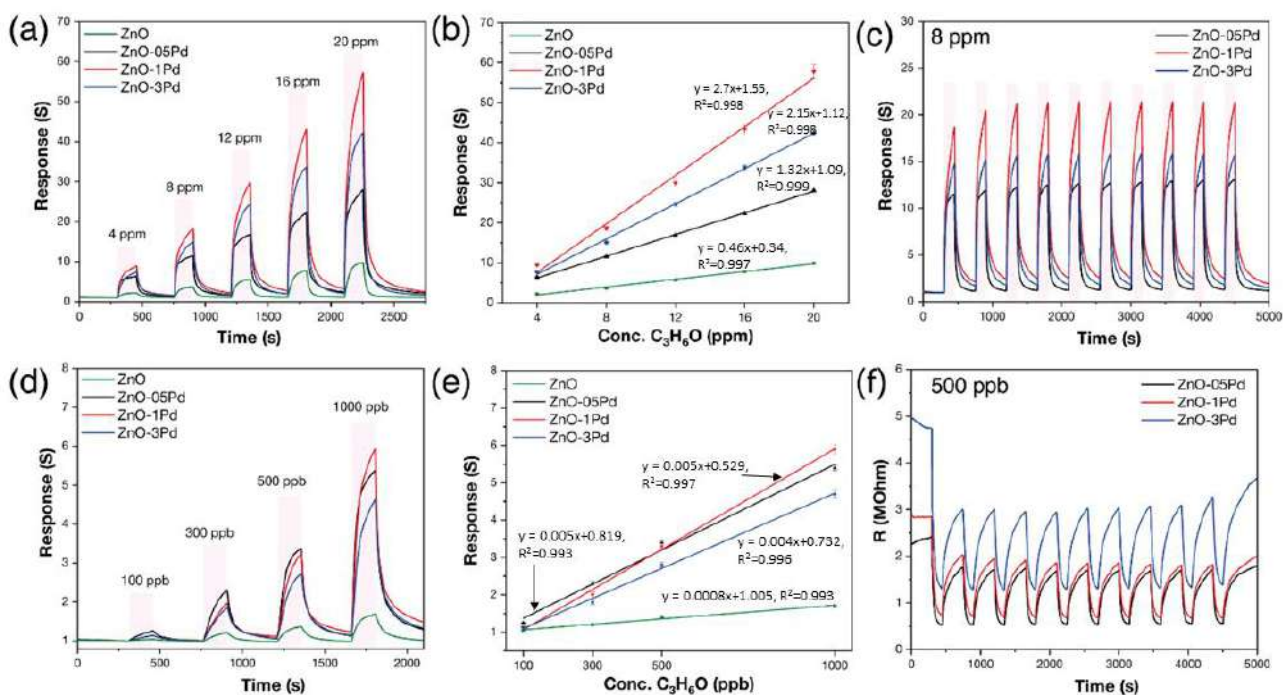


Рис. 80. Различные хемосенсорные данные плёнок ZnO-Pd при детектировании ацетона при 250°C: отклики на 4-20 ppm (а), зависимость отклика от концентрации ацетона в ppm-диапазоне (б), воспроизводимость отклика при детектировании 8 ppm (с), отклики на 100-1000 ppb ацетона (д), зависимость отклика от концентрации ацетона в ppb-диапазоне (е) и воспроизводимость сигнала при детектировании 500 ppb ацетона (ф)

Изучена воспроизводимость сигнала при детектировании 10 циклов напуска 8 ppm ацетона (рис. 80 с). Показано, что после первых циклов отклик полностью повторяется как по своей величине, так и по форме получаемого

сигнала, что говорит о хорошей воспроизводимости. Таким образом, для всех палладийсодержащих образцов наблюдается высокий и воспроизводимый отклик во всем диапазоне концентраций ацетона. Рассчитано время отклика и время восстановления сигнала (t_{90}) для образцов ZnO-Pd. При детектировании 4-20 ppm ацетона время отклика составило 52-80, 97-104 и 78-99 с, а время восстановления сигнала 96-153, 121-174 и 84-180 с для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, соответственно (табл. 19). Наихудшей кинетикой обладает образец **Z-1Pd** для которого также наблюдались наибольшие отклики на ацетон.

Таблица 19

*Газочувствительные характеристики нанокмполитов ZnO-Pd,
рабочая температура 250°C*

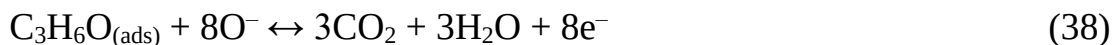
		Zn-05Pd	Zn-1Pd	Zn-3Pd
Ацетон (4-20 ppm)	Уравнение кривой	$y=1.32x+10.09$	$y=2.7x+1.55$	$y=2.15x+1.12$
	R^2 , %	99.9	99.8	99.8
	Отклик (S)	6.4-28.1	9.5-57.8	7.7-42.4
	Время отклика, с	52-80	97-104	78-99
Ацетон (100-1000 ppb)	Уравнение кривой	$y=0.005x+0.819$	$y=0.005x+0.529$	$y=0.0004x+0.732$
	R^2 , %	99.3	99.7	99.6
	Отклик (S)	1.3-5.4	1.1-5.9	1.1-4.7
	Время отклика, с	56-70	37-87	50-92

Полученные высокие значения отклика при детектировании ацетона позволили изучить чувствительность плёнок ZnO-Pd в ppb-диапазоне концентраций ацетона (рис. 80 d-f). При детектировании 100-1000 ppb ацетона также получены достаточно высокие значения отклика: 1.3-5.4, 1.1-5.9 и 1.1-4.7, для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd** соответственно (табл. 19). Для ppb-диапазона ацетона зависимость отклика от концентрации ацетона для всех образцов также хорошо описывается ($R^2=99.3-99.7\%$) прямой. На рис. 80 f приведены данные по воспроизводимости сигнала (электрическое сопротивление) при напуске 10 циклов 500 ppb ацетона. Как можно видеть, при напуске ацетона происходит уменьшение электрического сопротивления, что является характерным для полупроводников *n*-типа. Полученные сигналы

полностью повторяются, что также говорит о хорошей воспроизводимости при детектировании и низких концентраций ацетона.

Для нанокompозитов ZnO-Pd механизм детектирования также удобно описывать, используя базовую для полупроводниковых оксидов металлов модель на основе поверхностных реакций газов с ионсорбированным кислородом на поверхности. При декорировании поверхности ZnO наночастицами палладия наблюдаются сразу несколько эффектов, которые напрямую влияют на газочувствительные свойства – химическая и электронная сенсibilизация [103], с которыми связано повышение на поверхности количества ионсорбированного кислорода и формированием на границе между компонентами барьера Шоттки и соответствующим перераспределением электронов. Так, работа выхода электрона (W_F) для ZnO составляет порядка 5.2 эВ, а W_F для металлического палладия и оксида палладия равны 5.9 и 5.4 эВ [183,184], соответственно. Таким образом, в соответствии с моделью электронной сенсibilизации [103] происходит перенос электронов из зоны проводимости ZnO в Pd@PdO пока не произойдёт выравнивание уровней Ферми, что приведёт к увеличению обеднённого электронами слоя и образованию барьера Шоттки. Высота барьера Шоттки будет изменяться при сорбции/десорбции газов, в т.ч. кислорода на ионизацию которого будут расходоваться электроны.

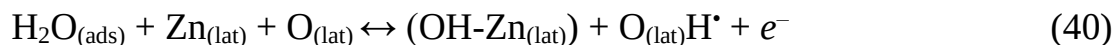
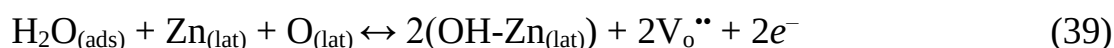
Наиболее вероятная реакция взаимодействия молекулы сорбированного ацетона с ионсорбированным кислородом включает его полное окисление до CO_2 и H_2O без промежуточных продуктов (реакция 38) [82,185]:



В результате реакции (38) произойдёт изменение концентрации носителей заряда, в данном случае электронов, которые поступят в резистивно-обеднённый электронами приповерхностный слой рецепторного материала. Это приведёт к уменьшению электрического сопротивления, что даёт возможность зафиксировать хеморезистивный отклик путём измерения электрического сопротивления. Величина резистивного отклика определяется

интенсивностью протекания поверхностной реакции (38), а также числом активных центров на поверхности, количество которых удаётся увеличить за счет химической и электронной сенсibilизации при декорировании наночастицами палладия. В литературе, посвящённой полупроводниковым сенсорам на ацетон, превалирует реакция (38) в качестве основной при описании отклика на ацетон. Вероятнее всего она является сильно упрощённой, т.к. есть отдельные работы, например [186], авторы которой изучили процесс сорбции ацетона на частицы палладия и его дальнейшее окисление. В результате было экспериментально показано, что после сорбции ацетона на частицы палладия с ионсорбированным кислородом в диапазоне температур $\sim 50-300^{\circ}\text{C}$ кроме CO_2 и H_2O присутствует также и CO . Образование CO идёт совместно с образованием C_1 -углеводородов, которые в дальнейшем также могут окисляться. Таким образом, уравнение (38) отображает конечные продукты при окислении ацетона, но не включает интермедиаты.

При детектировании 8 ppm ацетона изучено влияние влажности ($\text{RH}=25-65\%$) на различные параметры (рис. 81). При увеличении влажности наблюдается уменьшение электрического сопротивления базовой линии. Данный эффект происходит в результате образования гидроксильных групп на поверхности чувствительного материала, в котором могут участвовать различные точечные дефекты базового материала (реакции 39-40) (решетчатые цинк $\text{Zn}_{(\text{lat})}$ и кислород $\text{O}_{(\text{lat})}$) [187,188]:



В результате протекания реакций (29-30) выделяются дополнительные электроны, которые будут насыщать зону проводимости, что приведёт к уменьшению электрического сопротивления базовой линии (рис. 81 а). Гидроксильные группы могут занимать активные центры на поверхности материала, тем самым уменьшая количество O^- частиц, которые участвуют в механизме детектирования, что приведёт к уменьшению интенсивности

протекания реакции (38) и снижение отклика (рис. 81 b). Декорирование палладием способствует увеличению количества O^- частиц из-за электронной и химической сенсibilизации. Стоит отметить, что величина отклика снижается по большей части только из-за снижения сопротивления базовой линии. Сопротивление при напуске ацетона остаётся практически на таком же значении, что может свидетельствовать о высокой интенсивности реакции (38). При увеличении относительной влажности с 45 до 65% отклик уменьшается незначительно: с 6.2 до 5.4, 7.6 до 7.2 и 6.2 до 5.7 для образцов **Zn-05Pd**, **Zn-1Pd** и **Zn-3Pd**, соответственно. Можно заключить, что при повышенной влажности, не происходит существенно изменения отклика как это свойственно для индивидуального ZnO, что является благоприятным фактом для газовых сенсоров.

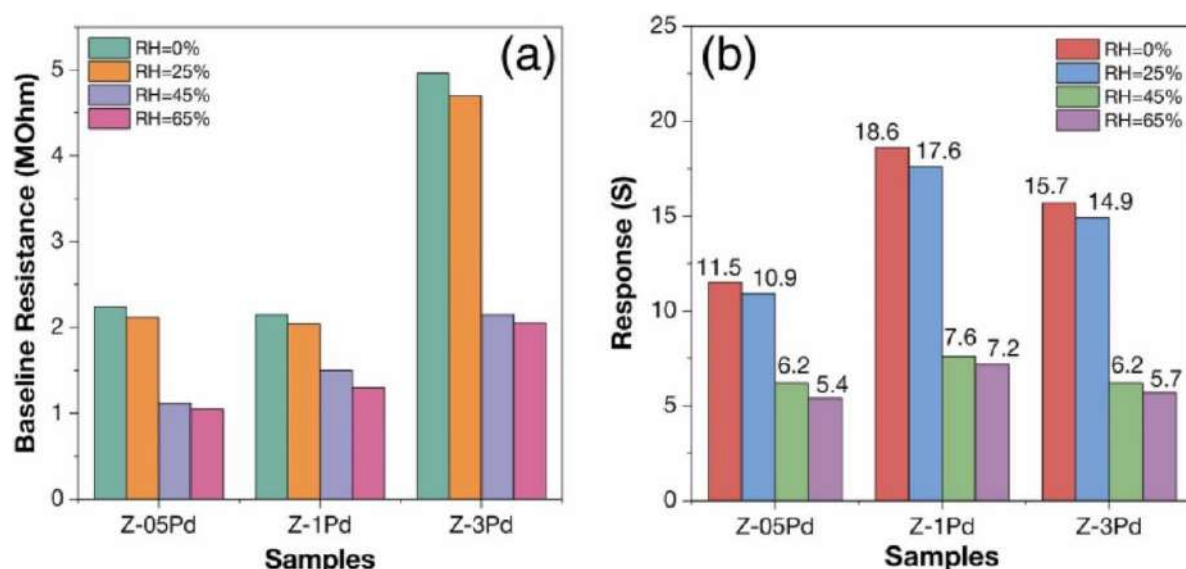


Рис. 81. Электрическое сопротивление базовой линии (воздух) (a) и величина отклика при детектировании 8 ppm ацетона (b) при различной относительной влажности для ZnO-Pd при рабочей температуре 250°C

Таким образом, синтезированы нанокomпозиты оксида цинка с наночастицам палладия (до 0.5–3.0 % мол. Pd), которые находятся в частично окисленном состоянии. Проведено комплексное исследование полученных нанокomпозитов ZnO-Pd с помощью физико-химических методов анализа (ДСК/ТГА, РФА, РЭМ/ПЭМ, РФЭС). Изучено химическое состояние палладия. Обнаружено, что он находится в частично окисленном состоянии, а

наноккомпозит имеет структуру, близкую к «ядро@оболочка»: Pd@PdO. С помощью ПЭМ и РЭМ показано, что размер наночастиц ZnO составляет 40–50 нм, а наночастиц Pd@PdO — 4–7 нм. Наночастицы Pd@PdO в основном локализованы на поверхности оксида цинка. Изучено влияние концентрации палладия в композите ZnO-Pd на комплекс хеморезистивных свойств.

Полученные наноккомпозиты ZnO-Pd продемонстрировали высокую и воспроизводимую чувствительность к ацетону в широком диапазоне концентраций (0.1–20 ppm). Предел обнаружения составил 100 ppb ацетона, что является довольно низким значением. Обнаружение таких низких концентраций ацетона может быть полезным при неинвазивной диагностике заболеваний, например, при сахарном диабете (2.2–10 ppm) [189], раке лёгких (150–870 ppm), хронических заболеваниях почек (до 10 ppm) [190]. При сравнении полученных образцов между собой (в том числе с учётом экономического фактора) стоит отметить образцы с небольшим содержанием палладия 0.5–1 % мол. (**Z-0.5Pd** и **Z-1Pd**), которые характеризуются самым высоким значением отклика и демонстрируют хороший комплекс сенсорных свойств (газочувствительность, селективность, предел обнаружения, кинетические характеристики).

4.2.2.4. Заключение по разделу 4.2.2.

В результате проведенных экспериментов можно заключить, что декорирование оксида цинка наночастицами благородных металлов (платины и палладия) оказывает влияние на микроструктуру и комплекс сенсорных характеристик получаемых наноккомпозитов.

Стоит отметить, что оксид цинка, используемый для декорирования наночастицами платины, получен с применением двух различных растворителей: этиленгликоля и *n*-бутанола. Это значительно повлияло как на микроструктуру получаемых наноккомпозитов, так и на их газочувствительность. Так, порошки композитов ZnO-Pt, для которых оксид цинка получен в среде *n*-бутанола, состояли из агломерированных стержней гексагональной фазы, на которых находятся платиновые наночастицы. При

этом произошло изменение и газовой чувствительности. Обнаружено, что повышение содержания платины улучшает чувствительность к этанолу, хотя это также приводит к ухудшению кинетических характеристик его обнаружения, что объясняется химической и электронной сенсibilизацией. Повышение влажности до 25% отрицательно влияет на чувствительность, при более высокой влажности газовой смеси эффект не столь выражен. Декорирование ZnO платиной приводит к уменьшению оптимальной температуры детектирования: в первом случае (*n*-бутанол) она составляла 225°C, а во втором (этиленгликоль) – 250°C. Так, установлено, что декорирование ZnO (полученного в среде этиленгликоля) наночастицами платины приводит к образованию сферических частиц и уменьшению чувствительности к NO₂ и CO, в то время как значительно увеличивается чувствительность к бензолу и водороду. Плёнки продемонстрировали высокую чувствительность на уровне 4-100 ppm для бензола ($S = 2.9-17.4$) и 100-1600 ppm для водорода ($S = 2.3-13.0$). Время отклика для водорода составляет 13-151 с, что меньше, чем для бензола (34-191 с), и связано с термокаталитическим эффектом.

Декорирование же оксида цинка частично окисленными наночастицами палладия приводит к высокой чувствительности по отношению к ацетону при рабочей температуре 250°C в диапазоне концентраций 0.1-20 ppm с пределом обнаружения 100-300 ppb, что является значимым для неинвазивной диагностики заболеваний. Установлено, что при повышении относительной влажности (0-65%) происходит не столь существенное изменение отклика (как для индивидуального ZnO), что является благоприятным фактом для газовых сенсоров.

Обобщенные хемосенсорные характеристики нанокмполитов на основе оксида цинка, декорированного наночастицами платины и палладия, приведены в табл. 20.

Таблица 20

Сводная таблица хемосенсорных свойств нанокмпозитов ZnO-M (Pt,Pd)

Состав	Форма агрегатов	Размер кристаллитов, нм	Газ-аналит, концентрация, ppm	Рабочая температура, °C	R _o /R (R/R _o *)
Синтез ZnO в среде <i>n</i> -бутанола					
Z-0.5Pt	Соцветия	21	этанол, 100	225	17
Z-1Pt	Соцветия	29	этанол, 100	225	19.6
Z-3Pt	Соцветия	32	этанол, 100	225	47.1
Синтез ZnO в среде этиленгликоля					
ZPt0.5	Сферические	25	бензол, 100	250	17.4
ZPt1	Сферические	26	бензол, 100	250	13.5
ZPt3	Сферические	27	бензол, 100	250	10.0
Синтез ZnO в среде <i>n</i> -бутанола					
Zn-0.5Pd	Стержневидные	22	ацетон, 20	250	28.1
Zn-1Pd	Эллиптические	30	ацетон, 20	250	57.8
Zn-3Pd	Эллиптические	34	ацетон, 20	250	42.4

4.2.3. Синтез и изучение сенсорных свойств нанокompозитов $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ ⁸⁹

4.2.3.1. Синтез и исследование нанокompозитов $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$

Синтез композитов $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$, содержащих 0, 1, 3 и 5 % мол. максена (далее образцы **Z**, **Z1T**, **Z3T** и **Z5T**, соответственно) осуществляли путем синтеза ZnO (разложение $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ в *n*-бутаноле) в присутствии многослойного максена. Подробности синтеза нанокompозита $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ подробно описано в разделе 3.2.

Как видно из рис. 82 а, полученный порошок максена Ti_2CT_x содержит небольшую примесь исходного соединения Ti_2AlC , но не содержит обычных кристаллических примесей Al_2O_3 , TiC , TiO_2 и малорастворимых фторидов алюминия, включая $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. Смещение положения рефлекса (002) с 12.9 до 7,5° свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния с 6.86 до 11.78Å вследствие удаления слоев алюминия и образования поверхностных функциональных групп.

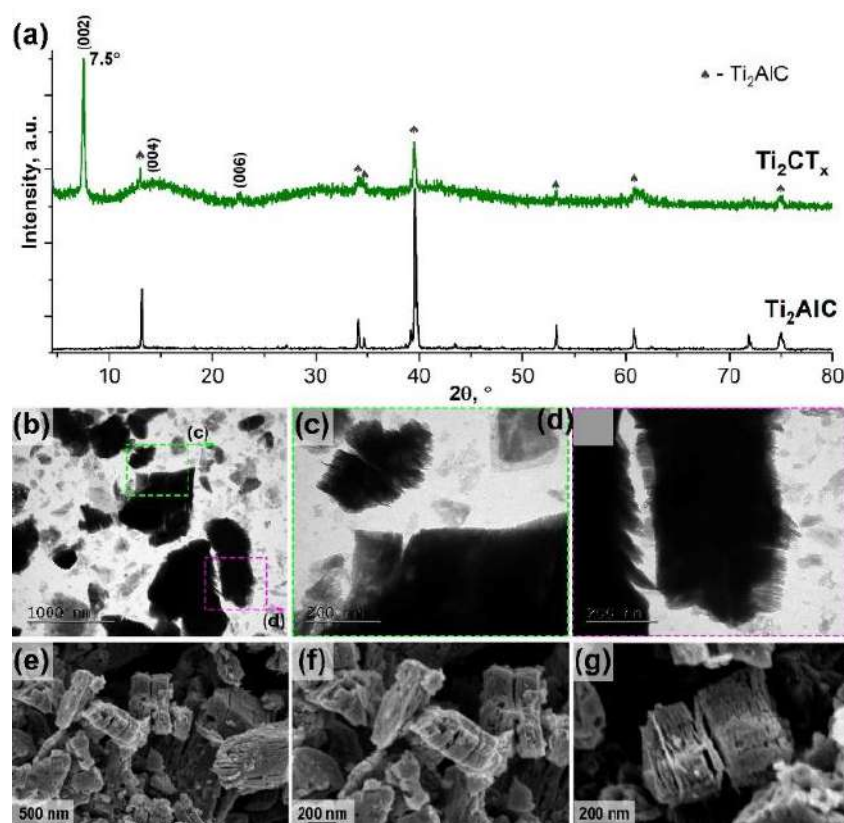


Рис. 82. Рентгенограммы исходной МАХ-фазы Ti_2AlC и полученного на ее основе максена Ti_2CT_x (а) и микроструктуры частиц максена Ti_2CT_x по данным ПЭМ (b-d) и РЭМ (e-g).

⁸ При подготовке данного раздела использована статья автора: E. P. Simonenko, I. A. Nagornov, A.S. Mokrushin et al. // Micromachines 2023, 14(4), 725; <https://doi.org/10.3390/mi14040725>

⁹ При подготовке данного раздела использована статья автора: E. P. Simonenko, I. A. Nagornov, A.S. Mokrushin et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2024, 69(11), 1744-1753; <https://doi.org/10.1134/S0036023624602617>

Исследование микроструктуры частиц методом ПЭМ (рис.82 b-d) показало, что помимо многослойных, аккордеонообразных частиц Ti_2CT_x в порошке присутствует некоторое количество малослойных частиц с повышенным количеством дефектов. Помимо максеновых стопок с относительно крупными плоскостями (длиной до 1-1.5 мкм), примерно в равных количествах встречаются агрегаты с гораздо меньшими диаметрами (до 100-200 нм). Аналогичный вывод следует из анализа микрофотографий РЭМ (рис. 82 e-g): в образце присутствуют стопки максена разного диаметра. EDX-анализ порошка Ti_2CT_x показал, что содержание алюминия не превышает 1.3 ат.%, а соотношение составляет $n(F):n(Cl)=3.7$.

Термическое поведение многослойного порошка Ti_2CT_x изучено в потоке инертного газа (Ar) и воздуха – рис. 83. Как видно, в обоих случаях потеря массы начинается при низких температурах, что, вероятно, связано в первую очередь с десорбцией молекул воды в том числе, из межслоевого пространства. При этом до температуры 150-170°C кривые ТГА для воздуха и аргона совпадают, а при более высоких температурах масса образца в токе воздуха была значительно выше, чем в токе аргона. Это может быть связано с началом окисления наиболее химически активных частиц малослойного максена, присутствующих в образце. При температурах >385°C во время нагрева в токе воздуха (рис. 83 а) стабилизация массы образца в токе воздуха сменяется уменьшением массы, затем увеличением (>445°C) и снова уменьшением (>505°C). Эти изменения массы связаны с параллельными процессами отщепления поверхностных функциональных групп максена (уменьшение массы) и окисления двумерного карбида титана, сопровождающимися экзотермическими эффектами с максимумом при температурах 428 и 532°C. Общая потеря массы при 1000°C составила 8.2%.

Однако при нагревании в токе аргона (рис. 83 b) наблюдается ступенчатое уменьшение массы, которое при низких температурах <200-220°C, вероятно, связано в основном с удалением адсорбированных молекул воды. Нагрев до более высокой температуры привел к увеличению скорости

уменьшения массы за счет удаления поверхностных гидроксильных групп, которое, вероятно, завершается при 380°C. При температурах >700°C наблюдается еще один шаг в потере массы, вероятно, связанный с разложением максена путем отщепления уже присутствующих фторидных и хлоридных функциональных групп.

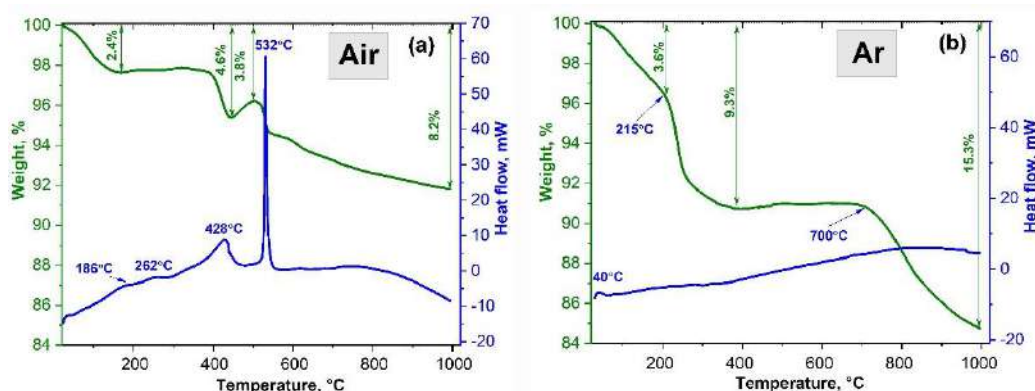


Рис. 83. Кривые ДСК (синий цвет) и ТГА (зеленый цвет) максена Ti_2CT_x , полученные методом термического анализа в потоке воздуха (a) и аргона (b).

Фазовый состав полученных композитных порошков $ZnO-Ti_2CT_x$ исследован методами РФА (рис. 84 а) и КР-спектроскопии (рис. 84 б). На рентгенограммах всех образцов наблюдаются интенсивные, но уширенные рефлексы хорошо закристаллизованного оксида цинка со структурой вюрцита (рис. 84 а), тогда как для образца **Z5T** (содержащего максимальное количество Ti_2CT_x) при $2\theta=7.5^\circ$ наблюдается дополнительный малоинтенсивный рефлекс аккордеоноподобного Ti_2CT_x . Все Раман-спектры полученных порошков записывались при низкой мощности, чтобы избежать окисления лазером, поэтому спектры регистрировались с некоторым шумом. Как видно из рис. 84 б, спектры образцов ZnO и **Z5T** демонстрируют характерный набор пиков ZnO вюрцитной фазы: при 333, 438, 578 и 1154 cm^{-1} , принадлежащих модам ($E_2^{high}-E_2^{low}$), E_2^{high} , $A_1(LO)$ и [$2A_1(LO)$, $E_1(LO)$, $2LO$], соответственно [191,192]. На раман-спектре порошка максена Ti_2CT_x наблюдаются широкие собственные полосы максена (ω_{1-3}) с максимумами при 247, 416 и 668 cm^{-1} [193,194], а также слабоинтенсивной D- и интенсивной G-полосами при 1361 и 1583 cm^{-1} [195], относящимися к модам углерода. D- и G-полосы характерны

для максенов и других углеродных систем с sp^2 -гибридизацией связи C-C. В спектре образца **Z5T** отсутствуют интенсивные ω_{1-3} и D-полосы максена из-за его низкого содержания, но хорошо видна G-полоса, что свидетельствует о наличии в нанокompозитах углеродных структур (в данном случае максеновых).

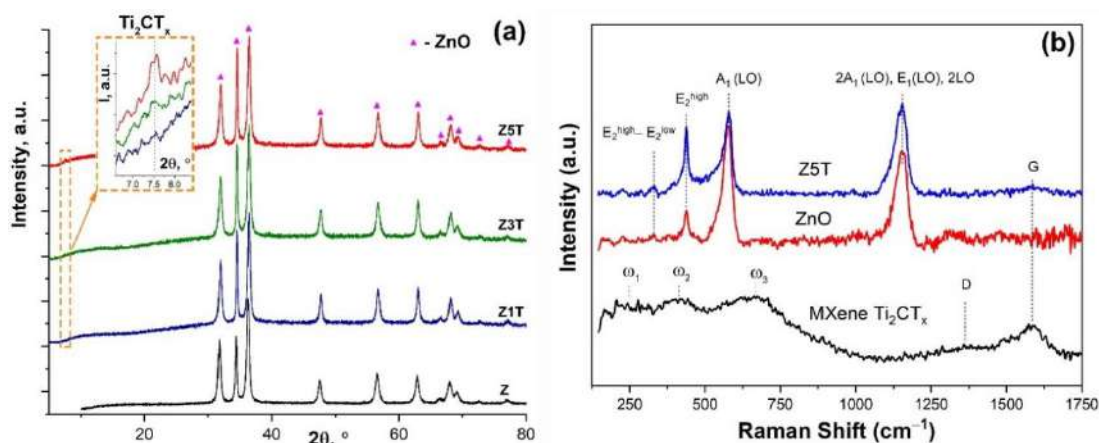


Рис. 84. Рентгенограммы полученных порошков **Z**, **Z1T**, **Z3T** и **Z5T** (a) и спектры комбинационного рассеяния порошков максена Ti_2CT_x и образцов **Z** и **Z5T** (b)

ПЭМ образца **Z5T** с максимальным содержанием максена (рис. 85) показывает, что помимо стержневидных агрегатов (диаметр 10-30 нм и длина 40-90 нм), характерных для наночастиц ZnO, синтезированных указанным методом (рис. 17), в образце присутствуют также сростки, в которых эти агрегаты ZnO присоединены к аккордеонообразным (рис. 85 b) и мелким слоистым частицам максена (рис. 85 c). Несмотря на низкое содержание допанта в нанокompозитах, такие агрегаты, в которых имеются фазовые контакты между ZnO и Ti_2CT_x , встречаются в общей массе частиц довольно часто, что может быть связано с тем, что Ti_2CT_x выступал в качестве затравки для формирования фазы ZnO.

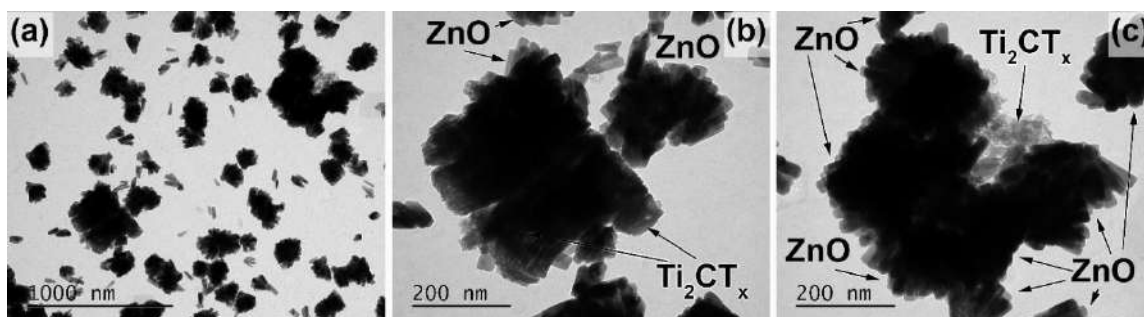


Рис. 85. Морфология частиц композитного порошка ZnO- Ti_2CT_x (**Z5T**) по данным ПЭМ

Растровая электронная микроскопия проведена и для рецепторных слоев ZnO и ZnO-Ti₂CT_x на поверхности специализированных подложек (рис. 86). Как видно из микрофотографий, при допировании максеом однородные агрегаты ZnO в виде пористого и равномерного слоя (рис. 86 а-с) сменяются менее регулярным распределением агрегатов по размерам (рис. 86 d-l). В то же время размер и форма агрегатов, формирующих рецепторный слой, определяются морфологией стопок максеомов, упаковка которых приводит к увеличению среднего размера пор. Другой особенностью образцов **Z1T-Z5T** является менее плотная упаковка стержней ZnO в поперечных связях, при этом увеличивается доля неагрегированных частиц. Размер самих стержней оксида цинка существенно не меняется при изменении соотношения состава $n(\text{ZnO}):n(\text{Ti}_2\text{CT}_x)$.

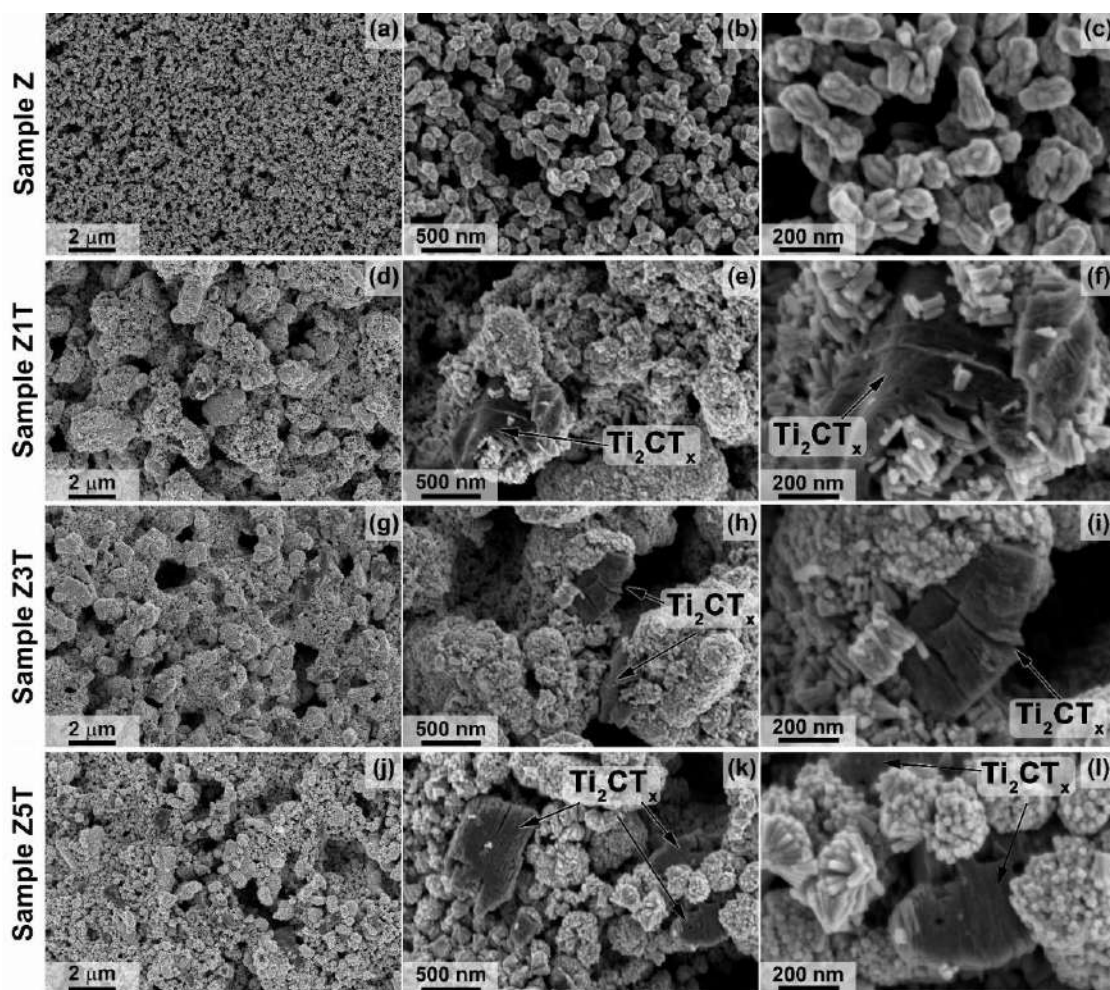


Рис. 86. Микроструктура рецепторных слоев образцов **Z** (а-с), **Z1T** (d-f), **Z3T** (g-i) и **Z5T** (j-l), определенная методом РЭМ.

4.2.3.2. Изучение сенсорных свойств покрытий нанокompозитов $\text{ZnO-Ti}_2\text{ST}_x$

Для полученных пленок состава $\text{ZnO-Ti}_2\text{ST}_x$ исследовались сенсорные свойства только при повышенных температурах. Основной фазой исследованных нанокompозитов является ZnO – широкозонный полупроводник n -типа, поэтому электрофизические свойства нанокompозитов $\text{ZnO-Ti}_2\text{ST}_x$ определяются в основном ZnO , для которого характерны средние и высокие рабочие температуры детектирования. Модификация ZnO максеном Ti_2ST_x , обладающим металлической проводимостью, не привела к существенному снижению электрического сопротивления. Все остальные хемосенсорные измерения проводились при оптимальной температуре эксплуатации 200°C , при которой сохранялась достаточная для измерений стойкость наноматериала и структура максена Ti_2ST_x (при температуре около 300°C начинается интенсивное окисление до TiO_2 [196]).

На первом этапе для всех образцов получены отклики при детектировании широкой группы анализируемых газов при заданных концентрациях (1000 ppm: H_2 и CH_4 ; 100 ppm: CO , C_6H_6 , NH_3 , этанол, ацетон и 4 ppm NO_2). Наибольший отклик, который значительно выше, чем для всех остальных газов, получен для NO_2 . На рисунке 87 а представлена гистограмма селективности, которая показывает, что индивидуальный оксид цинка также обладает высокой чувствительностью по отношению к другим газам, помимо NO_2 (самый высокий отклик был получен для 100 ppm этанола и ацетона $S=3.1$, отклик для 4 ppm NO_2 составляет 5.0). Когда ZnO модифицирован максеном, отклик на 4 ppm NO_2 увеличивается до 7.6, 16.4 и 26.7 для **Z1T**, **Z3T** и **Z5T** соответственно, а отклик на другие газы снижается до 1.3-1.9.

Для удобной численной оценки селективности рассчитан коэффициент селективности (Sel) по формуле (37); чем выше коэффициент, тем больше разница между откликами на разные газы (в данном случае отклики на другие газы сравнивались с откликом на 4 ppm NO_2) и тем лучше селективность. На рисунке 87 б показана зависимость коэффициента селективности (Sel) от содержания максена в нанокompозитах $\text{ZnO-Ti}_2\text{ST}_x$. Обнаружено, что

селективность при детектировании NO_2 улучшается с увеличением содержания максена в нанокompозитах.

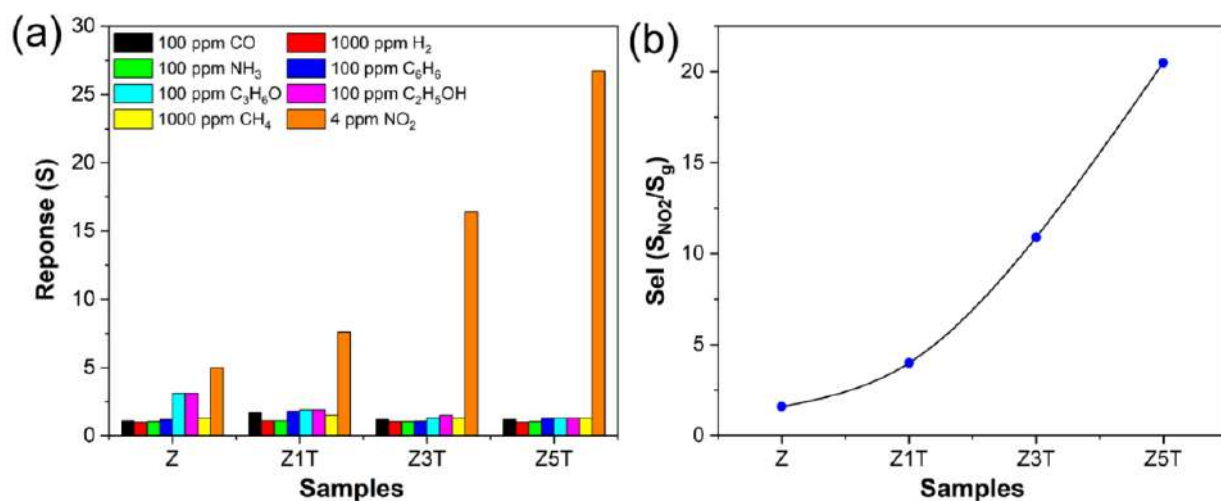


Рис. 87. Гистограмма селективности, построенная по откликам на различные газы (H_2 , CH_4 , CO , C_6H_6 , NH_3 , этанол, ацетон и NO_2) (a) и зависимость коэффициента селективности (Sel) рецепторных слоев образцов **Z**, **Z1T**, **Z3T** и **Z5T** (b); рабочая температура 200°C

На рисунке 88 а представлены экспериментальные данные по чувствительности полученных рецепторных материалов к различным концентрациям NO_2 . Как видно, покрытия на основе оксида цинка демонстрируют высокий отклик в широком диапазоне очень низких концентраций NO_2 (4-20 ppm). Обнаружено, что при увеличении концентрации NO_2 от 4 до 15 ppm значение реакции увеличивалось с 5 до 14.2, с 7.6 до 32.7, с 16.4 до 61.2 и с 26.7 до 73.3 для образцов **Z**, **Z1T**, **Z3T** и **Z5T**, соответственно.

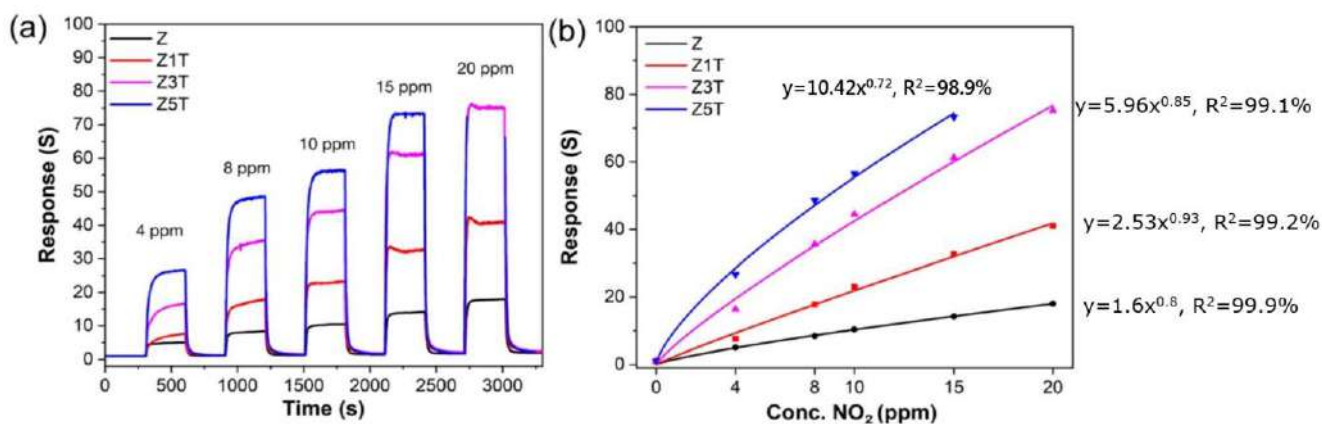


Рис. 88. Чувствительность к 4-20 ppm NO_2 (a) и отклик в зависимости от концентрации максена (b) покрытий $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$ при температуре детектирования 200°C

Таким образом, реакция на NO_2 значительно увеличивалась во всем диапазоне концентраций по мере увеличения содержания максена. Для образца **Z5T**, показавшего самую высокую чувствительность к NO_2 , отклик оборвался при 20 ppm NO_2 , поскольку электрическое сопротивление материала при 20 ppm NO_2 превышало 1 ГОм, что не позволяло корректно оценить газочувствительные характеристики материала на оборудовании, использованном в работе.

На рисунке 88 б показана зависимость отклика от концентрации NO_2 в газовой смеси. Наблюдаемая зависимость отклика датчика от концентрации NO_2 хорошо описывается уравнением изотермы Фрейндлиха. Характер полученных зависимостей хорошо согласуется с данными, полученными ранее для нанокompозитов на основе ZnO.

Поскольку оксид цинка является основным газочувствительным материалом в нанокompозитах $\text{ZnO-Ti}_2\text{CT}_x$, механизм детектирования будет в большей степени определяться поведением ZnO. Для описания механизма детектирования NO_2 следует использовать общепринятую модель, связанную с наличием ионно-адсорбированного кислорода (O^-) и электронного обедненного слоя на поверхности ZnO (полупроводника *n*-типа). Высокий отклик при детектировании NO_2 индивидуальным ZnO связан с реакциями, протекающими на поверхности материала. Из всех оксидов металлов, используемых в качестве рецепторных слоев полупроводниковых газовых сенсоров, ZnO, вероятно, обладает самыми сильными основными свойствами [180]. В работах Mei Chen et al. [3] и Liu et al. [197] было показано, что наибольший отклик на NO_2 наблюдается в диапазоне рабочих температур 125-200°C. Из-за сильных основных свойств ZnO приток NO_2 приводит к образованию нитрит- (NO_2^-), а затем нитрат-ионов (NO_3^-) в первые несколько минут, вовлекая различные дефекты в кристаллической решетке ZnO и ионсорбированный кислород (реакции 20-22). Образование нитро-групп происходит с участием электронов из зоны проводимости ZnO, что объясняет высокий газочувствительный отклик. Модификация оксида цинка

аккордеоноподобным максеном Ti_2CT_x приводит к последовательному увеличению чувствительности к NO_2 , что можно связать, в первую очередь, с заметным увеличением удельной поверхности рецепторного материала, приводящим к увеличению числа центров адсорбции и скорости диффузии газов в объеме рецепторного слоя. Кроме того, наличие полярных функциональных групп в структуре максена может дополнительно способствовать адсорбции газов, способных образовывать водородные связи. Образование гетеропереходов на границе раздела компонентов (в том числе, на границах между ZnO и Ti_2CT_x и $ZnTi_2O_4$ – продуктом окисления Ti_2CT_x и его взаимодействия с ZnO) должно приводить к разделению зарядов и повышать чувствительность к газам – донорам или акцепторам электронов.

4.2.3.3. Заключение по разделу 4.2.3

Методом сольвотермального синтеза при атмосферном давлении синтезированы композитные порошки, в которых нанодисперсный оксид цинка допирован 1-5 % мол. аккордеоноподобного максена Ti_2CT_x , исследованы их фазовый состав и микроструктура. Установлено, что добавление порошка максена в процессе синтеза приводит к образованию агрегатов ZnO с более пористой структурой по сравнению с индивидуальным ZnO . Вероятно, это связано с тем, что рост зарождения частиц ZnO на пористой поверхности максена ограничивает консолидацию.

Исследование хеморезистивных свойств полученных образцов при температуре детектирования $200^\circ C$ для наиболее практически востребованных анализируемых газов (взрывчатых, токсичных неорганических соединений и ЛОС) выявило чрезвычайно высокую чувствительность всех материалов к NO_2 . При этом селективность возрастала с увеличением содержания максена: отношение значения отклика на 4 ppm NO_2 ко второму по величине значению отклика (при 100 ppm ацетона/этанола) увеличилось с 1.6 (ZnO) до 20.5 (образец **Z5T**). Помимо высокой селективности с увеличением содержания максена в порошке композита чувствительность к NO_2 увеличивалась во всем диапазоне исследованных

концентраций (4-20 ppm). Например, значение отклика увеличилось на 4 ppm NO_2 с 5 (для ZnO) до 26.7 (для образца, содержащего 5 % мол. Ti_2ST_x). Это можно объяснить увеличением удельной поверхности материала, что приводит к увеличению числа адсорбционных центров и скорости диффузии аналита, а также наличием полярных функциональных групп на поверхности максена и формированием барьера Шоттки на границе раздела между компонентами.

5. Выводы

1. Показано, что синтез нанодисперсного оксида цинка путем термической обработки раствора $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ в спиртах (*n*-бутанол, изоамиловый спирт, этиленгликоль) без добавления дополнительного гидролизующего агента позволяет создавать нанокompозиты на основе ZnO , модифицированные высокодисперсными оксидами церия, празеодима, европия, наночастицами платины, палладия и многослойного максена Ti_2CT_x . Выявлено влияние на хеморезистивные свойства микроструктуры ZnO , природы и содержания введенных модификаторов. Определены закономерности, связывающие величину откликов на различные газы-аналиты с температурой детектирования и концентрацией аналитов.
2. Показано, что для впервые полученного нанокompозита на основе ZnO , модифицированного 1-5 % мол. Ti_2CT_x , характерны высокие чувствительность и селективность по отношению к NO_2 (рабочая температура 200°C): отклик на 4 ppm NO_2 увеличивается с 5 (ZnO) до 26.7 (ZnO -5 % мол. Ti_2CT_x), а отношение отклика NO_2 к отклику на ацетон/этанол – с 1.6 (ZnO) до 20.5 (5 % мол. Ti_2CT_x).
3. Выявлено, что для полученных образцов индивидуального ZnO характерны высокие хеморезистивные отклики на NO_2 (при рабочих температурах $125\text{--}200^\circ\text{C}$) и CO ($200\text{--}275^\circ\text{C}$). Отмечено, что для рецепторных слоев ZnO , синтезированных в среде этиленгликоля, наблюдается пониженная чувствительность к изменению влажности газового потока по сравнению с продуктами, полученными в среде одноатомных спиртов.
4. Показано, что при модифицировании ZnO высокодисперсными оксидами церия, празеодима и европия (1–5 % мол. LnO_x) наблюдается снижение чувствительности по отношению к NO_2 и происходит улучшение кинетических характеристик. Для материала ZnO , модифицированного оксидом празеодима, выявлен рост значения отклика на NO_2 при повышении влажности газовой смеси до 75%.

5. Установлено, что декорирование ZnO, синтезированного в среде *n*-бутанола, наночастицами платины (0.5–3 % мол.) приводит к улучшению чувствительности к этанолу (для 3 % мол. Pt отклик на 100 ppm составил 47.1 при рабочей температуре 225 °C). Показано, что декорирование ZnO наночастицами поверхностно окисленного палладия приводит к увеличению отклика на ацетон с пределом обнаружения 100 ppb (при температуре детектирования 250°C). Наибольший отклик на ацетон наблюдался для нанокompозита ZnO-1 % мол. Pd ($S \sim 60$ на 20 ppm ацетона).

6. Список литературы

- [1] K. Ellmer, Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: Handb. Transparent Conduct., Springer US, Boston, MA, 2011 193–263. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_7.
- [2] A.A. Vasiliev, V.V. Malyshev, Sensors for the ultra-fast monitoring of explosive gas concentrations, Sens. Actuators, B 189 (2013) 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.047>.
- [3] M. Chen, Z. Wang, D. Han, F. Gu, G. Guo, Porous ZnO Polygonal Nanoflakes: Synthesis, Use in High-Sensitivity NO₂ Gas Sensor, and Proposed Mechanism of Gas Sensing, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 12763–12773. <https://doi.org/10.1021/jp201816d>.
- [4] D. Hong, G. Cao, X. Zhang, J. Qu, Y. Deng, H. Liang, J. Tang, AC SC, Electrochim. Acta (2018). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.051>.
- [5] C.-C. Lin, C.-S. Hsiao, S.-Y. Chen, S.-Y. Cheng, Ultraviolet Emission in ZnO Films Controlled by Point Defects, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) G285. <https://doi.org/10.1149/1.1677054>.
- [6] A. Janotti, C.G. Van de Walle, New insights into the role of native point defects in ZnO, J. Cryst. Growth 287 (2006) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.10.043>.
- [7] K.A. Ellmer K., ZnO and Its Applications, in: Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer Ser. Mater. Sci. 104 (2008) 1–33.
- [8] W. H.A., The O-Zn (Oxygen-Zinc) System, J. Phase Equilib 8 (1987) 166–167.
- [9] G. Heiland, P. Kunstmann, H. Pfister, Polare Eigenschaften von Zinkoxyd-Kristallen, Zeitschrift fur Phys. 176 (1963) 485–497. <https://doi.org/10.1007/BF01375178>.
- [10] A.N. Mariano, R.E. Hanneman, Crystallographic Polarity of ZnO Crystals, J. Appl. Phys. 34 (1963) 384–388. <https://doi.org/10.1063/1.1702617>.
- [11] B. Meyer, D. Marx, Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces, Phys. Rev. B 67 (2003) 035403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.035403>.
- [12] O. Dulub, L.A. Boatner, U. Diebold, STM study of the geometric and electronic structure of ZnO()-Zn, ()-O, (), and () surfaces, Surf. Sci. 519 (2002) 201–217. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)02211-2](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02211-2).
- [13] P.W. Tasker, The stability of ionic crystal surfaces, J. Phys. C Solid State Phys. 12 (1979) 4977–4984. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/12/22/036>.
- [14] V. Consonni, A.M. Lord, Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices, Nano Energy 83 (2021) 105789. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>.
- [15] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.

- [16] J.A. Duffy, Ionic–Covalent Character of Metal and Nonmetal Oxides, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13245–13248. <https://doi.org/10.1021/jp063846j>.
- [17] A. Ashrafi, C. Jagadish, Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101. <https://doi.org/10.1063/1.2787957>.
- [18] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, G. Stöver, Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals, *Phys. Status Solidi* 66 (1981) 635–648. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210660228>.
- [19] A. Šarić, M. Vrankić, D. Lützenkirchen-Hecht, I. Despotović, Ž. Petrović, G. Dražić, F. Eckelt, Insight into the Growth Mechanism and Photocatalytic Behavior of Tubular Hierarchical ZnO Structures: An Integrated Experimental and Theoretical Approach, *Inorg. Chem.* 61 (2022) 2962–2979. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03905>.
- [20] S.S. A Karim, Y. Takamura, P.T. Tue, N.T. Tung, J. Kazmi, C.F. Dee, B. Yeop Majlis, M.A. Mohamed, Developing Conductive Highly Ordered Zinc Oxide Nanorods by Acetylacetonate-Assisted Growth, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1136. <https://doi.org/10.3390/ma13051136>.
- [21] Ž. Petrović, M. Ristić, M. Marcuš, M. Ivanda, V. Đurina, S. Musić, Hydrothermal processing of electrospun fibers in the synthesis of 1D ZnO nanoparticles, *Mater. Lett.* 176 (2016) 278–281. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.119>.
- [22] Ž. Petrović, M. Ristić, S. Musić, M. Fabián, Nano/microstructure and optical properties of ZnO particles precipitated from zinc acetylacetonate, *J. Mol. Struct.* 1090 (2015) 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.11.068>.
- [23] V.K. Jayaraman, A. Hernández-Gordillo, M. Bizarro, Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.015>.
- [24] V. Mata, A. Maldonado, M. de la Luz Olvera, Deposition of ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis technique. Effect of the milling speed and time and its application in photocatalysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 75 (2018) 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.11.038>.
- [25] V.K. Jayaraman, A. Maldonado Álvarez, M. de la L. Olvera Amador, A simple and cost-effective zinc oxide thin film sensor for propane gas detection, *Mater. Lett.* 157 (2015) 169–171. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.065>.
- [26] M.C. Uribe-López, M.C. Hidalgo-López, R. López-González, D.M. Frías-Márquez, G. Núñez-Nogueira, D. Hernández-Castillo, M.A. Alvarez-Lemus, Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 404 (2021) 112866. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>.
- [27] M.C. Uribe López, M.A. Alvarez Lemus, M.C. Hidalgo, R. López González, P. Quintana Owen, S. Oros-Ruiz, S.A. Uribe López, J. Acosta, Synthesis and Characterization of ZnO-ZrO₂ Nanocomposites for Photocatalytic

- Degradation and Mineralization of Phenol, *J. Nanomater.* 2019 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1155/2019/1015876>.
- [28] J. Yim, E. Haimi, M. Mäntymäki, V. Kärkäs, R. Bes, A.A. Gutierrez, K. Meinander, P. Brüner, T. Grehl, L. Gell, T. Viinikainen, K. Honkala, S. Huotari, R. Karinen, M. Putkonen, R.L. Puurunen, Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide on Mesoporous Zirconia Using Zinc(II) Acetylacetonate and Air, *Chem. Mater.* 35 (2023) 7915–7930. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00668>.
- [29] C. Pflitsch, A. Nebatti, G. Brors, B. Atakan, MOCVD-growth of thin zinc oxide films from zinc acetylacetonate and air, *J. Cryst. Growth* 348 (2012) 5–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.03.016>.
- [30] D.H. Yoon, J.H. Yu, G.M. Choi, CO gas sensing properties of ZnO–CuO composite, *Sens. Actuators, B* 46 (1998) 15–23. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00317-1](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00317-1).
- [31] S. Hooker, Nanotechnology advantages applied to gas sensor development, *Proc. 5th Annu. BCC Nanoparticles* (2002) 1–7. http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication/files/NIST_BCC_Nano_Hooker_2002.pdf.
- [32] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A Survey on Gas Sensing Technology, *Sensors* 12 (2012) 9635–9665. <https://doi.org/10.3390/s120709635>.
- [33] I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y.P.Y. Gorobtsov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Zinc oxide obtained by the solvothermal method with high sensitivity and selectivity to nitrogen dioxide, *Ceram. Int.* 46 (2020) 7756–7766. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.279>.
- [34] Y. Deng, Sensing Mechanism and Evaluation Criteria of Semiconducting Metal Oxides Gas Sensors, in: *Semicond. Met. Oxides Gas Sens.*, Springer Singapore, Singapore, 2019: or. 23–51. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5853-1_2.
- [35] А.М.Г. А.В. Марикуца, Н.А. Воробьева, М.Н. Румянцева, Активные центры на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов ZnO, SnO₂ и газовая чувствительность, *Известия Академии наук. Серия химическая* 10 (2017) 1728–1763. <https://doi.org/1026-3500>.
- [36] A. Jones, T.A. Jones, B. Mann, J.G. Firth, The effect of the physical form of the oxide on the conductivity changes produced by CH₄, CO and H₂O on ZnO, *Sensors and Actuators* 5 (1984) 75–88. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)87008-0](https://doi.org/10.1016/0250-6874(84)87008-0).
- [37] S. Basu, A. Dutta, Modified heterojunction based on zinc oxide thin film for hydrogen gas-sensor application, *Sens. Actuators, B* 22 (1994) 83–87. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)87004-7](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)87004-7).
- [38] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, F.Y. Gorobtsov, I.S. Vlasov, I.A. Volkov, T. Maeder, V.G. Sevast'yanov, N.T. Kuznetsov, Synthesis of nanocrystalline ZnO by the thermal decomposition of [Zn(H₂O)(O₂C₅H₇)₂] in isoamyl alcohol, *Russ. J. Inorg. Chem.* 62 (2017).

- <https://doi.org/10.1134/S0036023617110195>.
- [39] G. Sberveglieri, P. Nelli, S. Groppelli, F. Quaranta, A. Valentini, L. Vasanelli, Oxygen gas sensing characteristics at ambient pressure of undoped and lithium-doped ZnO-sputtered thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 7 (1990) 63–68. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(90\)90010-9](https://doi.org/10.1016/0921-5107(90)90010-9).
 - [40] U. Lampe, J. Müller, Thin-film oxygen sensors made of reactively sputtered ZnO, *Sensors and Actuators* 18 (1989) 269–284. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)87034-9](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)87034-9).
 - [41] E. Traversa, A. Bearzotti, A novel humidity-detection mechanism for ZnO dense pellets, *Sens. Actuators, B* 23 (1995) 181–186. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(94\)01271-I](https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01271-I).
 - [42] E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, I.A. Nagornov, A.S. Mokrushin, P.Y. Gorobtsov, I.S. Vlasov, I.A. Volkov, T. Maeder, A.A. Vasiliev, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Nanocrystalline ZnO Obtained by the Thermal Decomposition of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ in 1-Butanol: Synthesis and Testing as a Sensing Material, *Russ. J. Inorg. Chem.* 63 (2018) 1519–1528. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110189>.
 - [43] V.K. Kaushik, C. Mukherjee, P.K. Sen, ZnO based transparent thin film transistor grown by aerosol assisted CVD, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 15156–15162. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9657-0>.
 - [44] A. Alias, K. Hazawa, N. Kawashima, H. Fukuda, K. Uesugi, Fabrication of ZnO Thin-Film Transistors by Chemical Vapor Deposition Method using Zinc Acetate Solution, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 01BG05. <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.01BG05>.
 - [45] L. Zhang, J. Zhao, H. Lu, L. Li, J. Zheng, H. Li, Z. Zhu, Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets, *Sens. Actuators, B* 161 (2012) 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.021>.
 - [46] A. Dey, Semiconductor metal oxide gas sensors: A review, *Mater. Sci. Eng. B* 229 (2018) 206–217. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.
 - [47] Y. Liu, J. Dong, P.J. Hesketh, M. Liu, Synthesis and gas sensing properties of ZnO single crystal flakes, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2316. <https://doi.org/10.1039/b502974k>.
 - [48] H. Fan, X. Jia, Selective detection of acetone and gasoline by temperature modulation in zinc oxide nanosheets sensors, *Solid State Ionics* 192 (2011) 688–692. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.05.058>.
 - [49] W. Wen, J.-M. Wu, Y.-D. Wang, Large-size porous ZnO flakes with superior gas-sensing performance, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 262111. <https://doi.org/10.1063/1.4731876>.
 - [50] S.-L. Zhang, J.-O. Lim, J.-S. Huh, J.-S. Noh, W. Lee, Two-step fabrication of ZnO nanosheets for high-performance VOCs gas sensor, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) S156–S161. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.021>.
 - [51] Y. V. Kaneti, J. Yue, X. Jiang, A. Yu, Controllable Synthesis of ZnO Nanoflakes with Exposed (10 $\bar{1}0$) for Enhanced Gas Sensing Performance, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 13153–13162. <https://doi.org/10.1021/jp404329q>.
 - [52] J. Huang, Y. Wu, C. Gu, M. Zhai, K. Yu, M. Yang, J. Liu, Large-scale

- synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property, *Sens. Actuators, B* 146 (2010) 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.052>.
- [53] Z. Jing, J. Zhan, Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4547–4551. <https://doi.org/10.1002/adma.200800243>.
- [54] W. Xue, D. Liu, S. Liang, X. Ma, Z. Zhu, Novel oxygen vacancies-rich 3D porous ZnO for highly sensitive 3-hydroxy-2-butanone biomarker gas sensors, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 186 (2025) 109021. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109021>.
- [55] F. Meng, G. Li, H. Ji, Z. Yuan, Investigation on oxygen vacancy regulation mechanism of ZnO gas sensors under temperature modulation mode to distinguish alcohol homologue gases, *Sens. Actuators, B* 423 (2025) 136747. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136747>.
- [56] M. Tonezzer, T.T. Le Dang, N. Bazzanella, V.H. Nguyen, S. Iannotta, Comparative gas-sensing performance of 1D and 2D ZnO nanostructures, *Sens. Actuators, B* 220 (2015) 1152–1160. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.103>.
- [57] C. Xiao, T. Yang, M. Chuai, B. Xiao, M. Zhang, Synthesis of ZnO nanosheet arrays with exposed (100) facets for gas sensing applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 325–330. <https://doi.org/10.1039/C5CP04183J>.
- [58] G. Sun, S. Sun, Y. Wang, X. Hao, Y. Hao, C. Liu, C. Gong, Q. Yang, W. Du, P. Cheng, A novel gas sensor based on ZnO nanoparticles self-assembly porous networks for morphine drug detection in methanol, *Sens. Actuators, B* 420 (2024) 136495. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136495>.
- [59] J. Chang, M. Ahmad, W. Wlodarski, E. Wacławik, Self-Assembled 3D ZnO Porous Structures with Exposed Reactive {0001} Facets and Their Enhanced Gas Sensitivity, *Sensors* 13 (2013) 8445–8460. <https://doi.org/10.3390/s130708445>.
- [60] J.J. Liu, Z. Guo, F. Meng, T. Luo, M. Li, J.J. Liu, Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)_{0.5} (en=ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection, *Nanotechnology* 20 (2009) 125501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/12/125501>.
- [61] P. Chen, S. Sukcharoenchoke, K. Ryu, L. Gomez de Arco, A. Badmaev, C. Wang, C. Zhou, 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Chemical Sensing Based on Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes and ZnO Nanowires, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1900–1904. <https://doi.org/10.1002/adma.200904005>.
- [62] L.A. Pinnaduwege, A. Gehl, D.L. Hedden, G. Muralidharan, T. Thundat, R.T. Lareau, T. Sulchek, L. Manning, B. Rogers, M. Jones, J.D. Adams, A microsensor for trinitrotoluene vapour, *Nature* 425 (2003) 474–474. <https://doi.org/10.1038/425474a>.
- [63] M. Sik Choi, M. Young Kim, A. Mirzaei, H.-S. Kim, S. Kim, S.-H. Baek, D. Won Chun, C. Jin, K. Hyoungh Lee, Selective, sensitive, and stable NO₂ gas sensor based on porous ZnO nanosheets, *Appl. Surf. Sci.* 568 (2021) 150910.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150910>.
- [64] W. Li, S. Ma, Y. Li, G. Yang, Y. Mao, J. Luo, D. Gengzang, X. Xu, S. Yan, Enhanced ethanol sensing performance of hollow ZnO–SnO₂ core–shell nanofibers, *Sens. Actuators, B* 211 (2015) 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.090>.
- [65] H. Li, S. Chu, Q. Ma, Y. Fang, J. Wang, Q. Che, G. Wang, P. Yang, Novel Construction of Morphology-Tunable C–N/SnO₂/ZnO/Au Microspheres with Ultrasensitivity and High Selectivity for Triethylamine under Various Temperature Detections, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 8601–8611. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22357>.
- [66] J.-H. Lee, J.-Y. Kim, J.-H. Kim, A. Mirzaei, H.W. Kim, S.S. Kim, Co₃O₄-loaded ZnO nanofibers for excellent hydrogen sensing, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 27499–27510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.226>.
- [67] M.N. Rumyantseva, S.A. Vladimirova, V.B. Platonov, A.S. Chizhov, M. Batuk, J. Hadermann, N.O. Khmelevsky, A.M. Gaskov, Sub-ppm H₂S sensing by tubular ZnO-Co₃O₄ nanofibers, *Sens. Actuators, B* 307 (2020) 127624. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127624>.
- [68] D. Degler, U. Weimar, N. Barsan, Current Understanding of the Fundamental Mechanisms of Doped and Loaded Semiconducting Metal-Oxide-Based Gas Sensing Materials, *ACS Sensors* 4 (2019) 2228–2249. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>.
- [69] H.-B. Na, X.-F. Zhang, M. Zhang, Z.-P. Deng, X.-L. Cheng, L.-H. Huo, S. Gao, A fast response/recovery ppb-level H₂S gas sensor based on porous CuO/ZnO heterostructural tubule via confined effect of absorbent cotton, *Sens. Actuators, B* 297 (2019) 126816. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126816>.
- [70] C. Han, X. Li, C. Shao, X. Li, J. Ma, X. Zhang, Y. Liu, Composition-controllable p-CuO/n-ZnO hollow nanofibers for high-performance H₂S detection, *Sens. Actuators, B* 285 (2019) 495–503. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.077>.
- [71] S. Joshi, L.A. Jones, Y.M. Sabri, S.K. Bhargava, M. V. Sunkara, S.J. Ippolito, Facile conversion of zinc hydroxide carbonate to CaO-ZnO for selective CO₂ gas detection, *J. Colloid Interface Sci.* 558 (2020) 310–322. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.103>.
- [72] H. Toranjizadeh, P. Shabani, A. Ramezani, Enhancement of ethanol gas sensing mechanism at high humidity levels and optical features using Sr-doped ZnO NPs, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 14167–14181. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01784-1>.
- [73] J.K. Rajput, T.K. Pathak, V. Kumar, H.C. Swart, L.P. Purohit, Controlled sol–gel synthesis of oxygen sensing CdO : ZnO hexagonal particles for different annealing temperatures, *RSC Adv.* 9 (2019) 31316–31324. <https://doi.org/10.1039/C9RA05998A>.
- [74] H. Naderi, S. Hajati, M. Ghaedi, J.P. Espinos, Highly selective few-ppm NO gas-sensing based on necklace-like nanofibers of ZnO/CdO n-n type I

- heterojunction, *Sens. Actuators, B* 297 (2019) 126774. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126774>.
- [75] W. Li, Y. Ren, Y. Guo, ZrO₂/ZnO nanocomposite materials for chemiresistive butanol sensors, *Sens. Actuators, B* 308 (2020) 127658. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127658>.
- [76] S. Zhang, C. Wang, F. Qu, S. Liu, C.-T. Lin, S. Du, Y. Chen, F. Meng, M. Yang, ZnO nanoflowers modified with RuO₂ for enhancing acetone sensing performance, *Nanotechnology* 31 (2020) 115502. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab5cd9>.
- [77] A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Gas-sensing properties of nanostructured CeO₂-xZrO₂ thin films obtained by the sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 773 (2019) 1023–1032. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.274>.
- [78] P. Bharathi, M. Krishna Mohan, V. Shalini, S. Harish, M. Navaneethan, J. Archana, M. Ganesh Kumar, P. Dhivya, S. Ponnusamy, M. Shimomura, Y. Hayakawa, Growth and influence of Gd doping on ZnO nanostructures for enhanced optical, structural properties and gas sensing applications, *Appl. Surf. Sci.* 499 (2020) 143857. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143857>.
- [79] Y. Sun, Z. Zhao, P. Li, G. Li, Y. Chen, W. Zhang, J. Hu, Er-doped ZnO nanofibers for high sensibility detection of ethanol, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.057>.
- [80] Y. Cao, W. Pan, Y. Zong, D. Jia, Preparation and gas-sensing properties of pure and Nd-doped ZnO nanorods by low-heating solid-state chemical reaction, *Sens. Actuators, B* 138 (2009) 480–484. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.015>.
- [81] Y. Zhang, Y. Liu, L. Zhou, D. Liu, F. Liu, F. Liu, X. Liang, X. Yan, Y. Gao, G. Lu, The role of Ce doping in enhancing sensing performance of ZnO-based gas sensor by adjusting the proportion of oxygen species, *Sens. Actuators, B* 273 (2018) 991–998. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.167>.
- [82] F.M. Li, X.B. Li, S.Y. Ma, L. Chen, W.Q. Li, C.T. Zhu, X.L. Xu, Y. Chen, Y.F. Li, G. Lawson, Influence of Ce doping on microstructure of ZnO nanoparticles and their acetone sensing properties, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 1136–1144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.251>.
- [83] W. lu, D. Zhu, X. Xiang, Synthesis and properties of Ce-doped ZnO as a sensor for 1,2-propanediol, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 18929–18935. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7846-x>.
- [84] S. Somacescu, A. Dinescu, A. Stanoiu, C.E. Simion, J.M. Calderon Moreno, Hydrothermal synthesis of ZnO–Eu₂O₃ binary oxide with straight strips morphology and sensitivity to NO₂ gas, *Mater. Lett.* 89 (2012) 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.100>.
- [85] A. Stănoiu, C.E. Simion, S. Somăcescu, NO₂ sensing mechanism of ZnO–Eu₂O₃ binary oxide under humid air conditions, *Sens. Actuators, B* 186 (2013) 687–694. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.083>.
- [86] J. Fang, J.-J. Xue, R.-P. Xiao, X. Chen, Y.-M. Guo, J.-M. Song, Synthesis of Pr-doped ZnO nanospindles by one-pot precipitation as a triethylamine

- sensor, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 108334.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108334>.
- [87] R. Jing, Z. Yang, L. Sun, Z. Nie, Z. Yu, E. Cao, Improved acetone sensing performance of Pr_6O_{11} -loaded ZnO nanorods, *Mater. Lett.* 304 (2021) 130682. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130682>.
- [88] T. Jiang, B. Du, H. Zhang, D. Yu, L. Sun, G. Zhao, C. Yang, Y. Sun, M. Yu, M.N.R. Ashfold, High-performance photoluminescence-based oxygen sensing with Pr-modified ZnO nanofibers, *Appl. Surf. Sci.* 483 (2019) 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.053>.
- [89] C. Wang, S. Ma, A. Sun, R. Qin, F. Yang, X. Li, F. Li, X. Yang, Characterization of electrospun Pr-doped ZnO nanostructure for acetic acid sensor, *Sens. Actuators, B* 193 (2014) 326–333.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.058>.
- [90] Y. Inoue, Y. Okamoto, J. Morimoto, Thermoelectric properties of porous zinc oxide ceramics doped with praseodymium, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 368–377. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1314-y>.
- [91] Q. Ge, S.Y. Ma, Y.B. Xu, X.L. Xu, H. Chen, Z. Qiang, H.M. Yang, L. Ma, Q.Z. Zeng, Preparation, characterization and gas sensing properties of Pr-doped ZnO/SnO₂ nanoflowers, *Mater. Lett.* 191 (2017) 5–9.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.116>.
- [92] J.-W. Yoon, J.-S. Kim, T.-H. Kim, Y.J. Hong, Y.C. Kang, J.-H. Lee, A New Strategy for Humidity Independent Oxide Chemiresistors: Dynamic Self-Refreshing of In₂O₃ Sensing Surface Assisted by Layer-by-Layer Coated CeO₂ Nanoclusters, *Small* 12 (2016) 4229–4240.
<https://doi.org/10.1002/sml.201601507>.
- [93] J.-S. Kim, C.W. Na, C.-H. Kwak, H.-Y. Li, J.W. Yoon, J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, J.-H. Lee, Humidity-Independent Gas Sensors Using Pr-Doped In₂O₃ Macroporous Spheres: Role of Cyclic $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ Redox Reactions in Suppression of Water-Poisoning Effect, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 25322–25329. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06386>.
- [94] Y. Hanifehpour, B. Soltani, A.R. Amani-Ghadim, B. Hedayati, B. Khomami, S.W. Joo, Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: Hydrothermal synthesis and characterization with enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.032>.
- [95] D. Barreca, E. Comini, A.P. Ferrucci, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, G. Sberveglieri, E. Tondello, First Example of ZnO–TiO₂ Nanocomposites by Chemical Vapor Deposition: Structure, Morphology, Composition, and Gas Sensing Performances, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5642–5649. <https://doi.org/10.1021/cm701990f>.
- [96] C.W. Na, H.-S. Woo, I.-D. Kim, J.-H. Lee, Selective detection of NO₂ and C₂H₅OH using a Co₃O₄-decorated ZnO nanowire network sensor, *Chem. Commun.* 47 (2011) 5148. <https://doi.org/10.1039/c0cc05256f>.
- [97] H.-S. Woo, C.W. Na, I.-D. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective trimethylamine sensor using one-dimensional ZnO–Cr₂O₃ hetero-nanostructures, *Nanotechnology* 23 (2012) 245501.

- <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/24/245501>.
- [98] I. Kosci, I. Hotovy, V. Rehacek, R. Griesseler, M. Predanocy, M. Wilke, L. Spiess, Sputtered TiO₂ thin films with NiO additives for hydrogen detection, *Appl. Surf. Sci.* 269 (2013) 110–115.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.061>.
- [99] H. Huang, H. Gong, C.L. Chow, J. Guo, T.J. White, M.S. Tse, O.K. Tan, Low-Temperature Growth of SnO₂ Nanorod Arrays and Tunable n–p–n Sensing Response of a ZnO/SnO₂ Heterojunction for Exclusive Hydrogen Sensors, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2680–2686.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201002115>.
- [100] P. Zhang, W. Di, K. Xue, G. Cui, A novel bio-H₂S sensor based on Cu₂O/ZnO heterostructure ordered nanoarrays, *Sens. Actuators, A* 331 (2021) 113001. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113001>.
- [101] J. Park, D. Chaulagain, N. Ngando Same, A.O. Yakub, J.O. Lim, J.W. Roh, J.S. Huh, Formaldehyde gas response and selectivity of ZnO-SnO₂ gas sensors, *Sens. Actuators, B* 425 (2025) 136958.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136958>.
- [102] I. Karaduman Er, S. Uysal, A. Ateş, S. Acar, ZnO/SnO₂ based composite heterostructure for NO₂ gas sensing properties, *Ceram. Int.* 51 (2025) 623–635. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.041>.
- [103] Y. Wang, X. ning Meng, J. liang Cao, Rapid detection of low concentration CO using Pt-loaded ZnO nanosheets, *J. Hazard. Mater.* 381 (2020) 120944.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120944>.
- [104] Y. Gong, X. Wu, J. Chen, W. Li, N. Han, D. Zhang, Y. Chen, Enhanced gas-sensing performance of metal@ZnO core–shell nanoparticles towards ppb–ppm level benzene: the role of metal–ZnO hetero-interfaces, *New J. Chem.* 43 (2019) 2220–2230. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04621B>.
- [105] Q. Zhou, C. Hong, Z. Li, S. Peng, G. Wu, Q. Wang, Q. Zhang, L. Xu, Facile Hydrothermal Synthesis and Enhanced Methane Sensing Properties of Pt-Decorated ZnO Nanosheets, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 3335–3340.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14626>.
- [106] A. Koo, R. Yoo, S.P. Woo, H.-S.S. Lee, W. Lee, Enhanced acetone-sensing properties of Pt-decorated Al-doped ZnO nanoparticles, *Sens. Actuators, B* 280 (2019) 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.049>.
- [107] V. V. Kondalkar, L.T. Duy, H. Seo, K. Lee, Nanohybrids of Pt-Functionalized Al₂O₃/ZnO Core-Shell Nanorods for High-Performance MEMS-Based Acetylene Gas Sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 25891–25900. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06338>.
- [108] L. Guo, F. Chen, N. Xie, X. Kou, C. Wang, Y. Sun, F. Liu, X. Liang, Y. Gao, X. Yan, T. Zhang, G. Lu, Ultra-sensitive sensing platform based on Pt-ZnO-In₂O₃ nanofibers for detection of acetone, *Sens. Actuators, B* 272 (2018) 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.161>.
- [109] H. Tian, H. Fan, J. Ma, Z. Liu, L. Ma, S. Lei, J. Fang, C. Long, Pt-decorated zinc oxide nanorod arrays with graphitic carbon nitride nanosheets for highly efficient dual-functional gas sensing, *J. Hazard. Mater.* 341 (2018) 102–111.

- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.056>.
- [110] C.A. Zito, T.M. Perfecto, D.P. Volanti, Palladium-Loaded Hierarchical Flower-like Tin Dioxide Structure as Chemosensor Exhibiting High Ethanol Response in Humid Conditions, *Adv. Mater. Interfaces* 4 (2017) 1700847. <https://doi.org/10.1002/admi.201700847>.
- [111] K. Suematsu, M. Sasaki, N. Ma, M. Yuasa, K. Shimanoe, Antimony-Doped Tin Dioxide Gas Sensors Exhibiting High Stability in the Sensitivity to Humidity Changes, *ACS Sensors* 1 (2016) 913–920. <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00323>.
- [112] R. Godiwal, A.K. Gangwar, A. Kumar, G. Gupta, P. Singh, Low temperature operable and high performing Pd-ZnO thin films sputtered at room temperature for ultrafast detection of CO gas, *Opt. Mater. (Amst)*. 148 (2024) 114919. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.114919>.
- [113] Y. Wang, X. Meng, M. Yao, G. Sun, Z. Zhang, Enhanced CH₄ sensing properties of Pd modified ZnO nanosheets, *Ceram. Int.* 45 (2019) 13150–13157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.250>.
- [114] X. Deng, S. Sang, P. Li, G. Li, F. Gao, Y. Sun, W. Zhang, J. Hu, Preparation, Characterization, and Mechanistic Understanding of Pd-Decorated ZnO Nanowires for Ethanol Sensing, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–8. <https://doi.org/10.1155/2013/297676>.
- [115] P. Cao, Z. Yang, S.T. Navale, S. Han, X. Liu, W. Liu, Y. Lu, F.J. Stadler, D. Zhu, Ethanol sensing behavior of Pd-nanoparticles decorated ZnO-nanorod based chemiresistive gas sensors, *Sens. Actuators, B* 298 (2019) 126850. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126850>.
- [116] T.-J. Hsueh, S.-J. Chang, C.-L. Hsu, Y.-R. Lin, I.-C. Chen, Highly sensitive ZnO nanowire ethanol sensor with Pd adsorption, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2757605>.
- [117] M. Zhao, M.H. Wong, H.C. Man, C.W. Ong, Resistive hydrogen sensing response of Pd-decorated ZnO “nanosponge” film, *Sens. Actuators, B* 249 (2017) 624–631. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.020>.
- [118] Y.-H. Zhang, C.-N. Wang, F.-L. Gong, P. Wang, U. Guharoy, C. Yang, H.-L. Zhang, S.-M. Fang, J. Liu, Ultrathin agaric-like ZnO with Pd dopant for aniline sensor and DFT investigation, *J. Hazard. Mater.* 388 (2020) 122069. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122069>.
- [119] Y. Zhang, Q. Xiang, J. Xu, P. Xu, Q. Pan, F. Li, Self-assemblies of Pd nanoparticles on the surfaces of single crystal ZnO nanowires for chemical sensors with enhanced performances, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4701. <https://doi.org/10.1039/b822784e>.
- [120] X. Chen, Y. Shen, P. Zhou, S. Zhao, X. Zhong, T. Li, C. Han, D. Wei, D. Meng, NO₂ sensing properties of one-pot-synthesized ZnO nanowires with Pd functionalization, *Sens. Actuators, B* 280 (2019) 151–161. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.063>.
- [121] K. Hassan, G.-S.S. Chung, Catalytically activated quantum-size Pt/Pd bimetallic core–shell nanoparticles decorated on ZnO nanorod clusters for accelerated hydrogen gas detection, *Sens. Actuators, B* 239 (2017) 824–833.

- <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.084>.
- [122] F. Fan, J. Zhang, J. Li, N. Zhang, R. Hong, X. Deng, P. Tang, D. Li, Hydrogen sensing properties of Pt-Au bimetallic nanoparticles loaded on ZnO nanorods, *Sens. Actuators, B* 241 (2017) 895–903. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.025>.
- [123] X. Chen, Y. Shen, P. Zhou, X. Zhong, G. Li, C. Han, D. Wei, S. Li, Bimetallic Au/Pd nanoparticles decorated ZnO nanowires for NO₂ detection, *Sens. Actuators, B* 289 (2019) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.095>.
- [124] C. Wang, J. Xie, X. Chang, W. Zheng, J. Zhang, X. Liu, ZnO single nanowire gas sensor: A platform to investigate the sensitization of Pt, *Chem. Eng. J.* 473 (2023) 145481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145481>.
- [125] D. V. Ponnuvelu, J. Dhakshinamoorthy, A.K. Prasad, S. Dhara, M. Kamruddin, B. Pullithadathil, Geometrically Controlled Au-Decorated ZnO Heterojunction Nanostructures for NO₂ Detection, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 5898–5909. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01053>.
- [126] R. Sellappan, M.G. Nielsen, F. González-Posada, P.C.K. Vesborg, I. Chorkendorff, D. Chakarov, Effects of plasmon excitation on photocatalytic activity of Ag/TiO₂ and Au/TiO₂ nanocomposites, *J. Catal.* 307 (2013) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.024>.
- [127] Y.-H. Liu, S.-J. Young, L.-W. Ji, Y.-L. Chu, S.-J. Chang, High-sensitive ethanol gas sensor using Ag modified ZnO nanosheets, *Talanta Open* 10 (2024) 100386. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100386>.
- [128] N.L. Tarwal, A. V. Rajgure, J.Y. Patil, M.S. Khandekar, S.S. Suryavanshi, P.S. Patil, M.G. Gang, J.H. Kim, J.H. Jang, A selective ethanol gas sensor based on spray-derived Ag–ZnO thin films, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 7274–7282. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7547-7>.
- [129] Q. Simon, D. Barreca, D. Bekermann, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Comini, V. Gombac, P. Fornasiero, O.I. Lebedev, S. Turner, A. Devi, R.A. Fischer, G. Van Tendeloo, Plasma-assisted synthesis of Ag/ZnO nanocomposites: First example of photo-induced H₂ production and sensing, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 15527–15537. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.045>.
- [130] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti₃AlC₂, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4248–4253. <https://doi.org/10.1002/adma.201102306>.
- [131] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano* 6 (2012) 1322–1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [132] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 992–1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
- [133] Z. Yang, L. Jiang, J. Wang, F. Liu, J. He, A. Liu, S. Lv, R. You, X. Yan, P. Sun, C. Wang, Y. Duan, G. Lu, Flexible resistive NO₂ gas sensor of three-

- dimensional crumpled MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{ZnO}$ spheres for room temperature application, *Sens. Actuators, B* 326 (2021) 128828. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128828>.
- [134] X. Song, T. Liu, K. Gu, Z. Luo, X. Yang, M. Zhang, UV-triggered and temperature-control carrier transport regulation of $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene heterostructures for dual selective HCHO and triethylamine detection, *Sens. Actuators, B* 417 (2024) 136158. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136158>.
- [135] C. Fan, J. Shi, Y. Zhang, W. Quan, X. Chen, J. Yang, M. Zeng, Z. Zhou, Y. Su, H. Wei, Z. Yang, Fast and recoverable NO_2 detection achieved by assembling ZnO on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanosheets under UV illumination at room temperature, *Nanoscale* 14 (2022) 3441–3451. <https://doi.org/10.1039/D1NR06838E>.
- [136] K.Y. Shin, A. Mirzaei, W. Oum, E.B. Kim, H.M. Kim, S. Moon, S.S. Kim, H.W. Kim, Enhanced NO_2 gas response of $\text{ZnO}-\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposites by microwave irradiation, *Sens. Actuators, B* 409 (2024) 135605. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135605>.
- [137] J. Wang, Y. Yang, Y. Xia, Mesoporous MXene/ZnO nanorod hybrids of high surface area for UV-activated NO_2 gas sensing in ppb-level, *Sens. Actuators, B* 353 (2022) 131087. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.131087>.
- [138] Y. Zhu, Y. Ma, D. Wu, G. Jiang, Preparation and gas sensing properties of ZnO/MXene composite nanomaterials, *Sens. Actuators, A* 344 (2022) 113740. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113740>.
- [139] X. Xu, W. Ma, H. Jiang, X. Wang, W. Liu, M. Wang, G. Sun, N. Ma, S. Ma, J. Wang, G. Chang, Highly selective triethylamine gas sensor based on $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene self-assembly heterostructure, *Sens. Actuators, B* 422 (2025) 136595. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136595>.
- [140] X. Liu, H. Zhang, Y. Song, T. Shen, J. Sun, Facile solvothermal synthesis of $\text{ZnO}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene nanocomposites for NO_2 detection at low working temperature, *Sens. Actuators, B* 367 (2022) 132025. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132025>.
- [141] J. Qi, L. Jiang, M. Jing, Q. Tang, G. Sun, Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10490–10501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.06.022>.
- [142] A.S. Mokrushin, N.A. Fisenko, P.Y. Gorobtsov, T.L. Simonenko, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Melnikova, K.A. Bukunov, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor, *Talanta* 221 (2021) 121455. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121455>.
- [143] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [144] T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P.Y. Gorobtsov, A.S. Mokrushin, V.R. Solovey, V.M. Pozharnitskaya, E.P. Simonenko, O. V. Glumov, N.A. Melnikova, A.A. Lizunova, M.G. Kozodaev, A.M. Markeev, I.A. Volkov,

- V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Pen plotter printing of Co_3O_4 thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties, *J. Alloys Compd.* 832 (2020) 154957.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154957>.
- [145] G. Ambrožič, S.D. Škapin, M. Žigon, Z.C. Orel, The synthesis of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate and 1-butanol or isobutanol, *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 317–323.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.001>.
- [146] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, N. Muensit, Optical, photocatalytic and bactericidal properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures prepared by a sol–gel method, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5597–5608. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.075>.
- [147] A.F. Gouveia, S.C.S. Lemos, E.R. Leite, E. Longo, J. Andr, Back to the Basics : Probing the Role of Surfaces in the Experimentally Observed Morphological Evolution of ZnO, *Nanomaterials* 13 (2023) 978.
<https://doi.org/10.3390/NANO13060978>.
- [148] H.-S.S. Hong, D.-T.T. Phan, G.-S.S. Chung, High-sensitivity humidity sensors with ZnO nanorods based two-port surface acoustic wave delay line, *Sens. Actuators, B* 171–172 (2012) 1283–1287.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.026>.
- [149] C.-L.L. Hsu, L.-F.F. Chang, T.-J.J. Hsueh, Light-activated humidity and gas sensing by ZnO nanowires grown on LED at room temperature, *Sens. Actuators, B* 249 (2017) 265–277. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.083>.
- [150] E. Kusmierek, A CeO_2 Semiconductor as a Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Material for the Remediation of Pollutants in Industrial Wastewater: A Review, *Catalysts* 10 (2020) 1435.
<https://doi.org/10.3390/catal10121435>.
- [151] B. Ghosh, D.K. Mishra, H.T. Wang, T.S. Mahule, S.C. Ray, W.F. Pong, X-ray absorption, photoemission and electron spin resonance studies of Ar^+ ion implanted ZnO, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 229 (2018) 68–74.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.09.010>.
- [152] M.H.M.T. Assumpção, R.M. Piasentin, P. Hammer, R.F.B. De Souza, G.S. Buzzo, M.C. Santos, E. V. Spinacé, A.O. Neto, J.C.M. Silva, Oxidation of ammonia using PtRh/C electrocatalysts: Fuel cell and electrochemical evaluation, *Appl. Catal. B Environ.* 174–175 (2015) 136–144.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.021>.
- [153] W. Mróz, B. Budner, S.A. Grigoriev, N. V. Kuleshov, M.L. Korwin-Pawlowski, V.N. Fateev, Quantitative investigation using X-ray photoelectron spectroscopy of oxidation of platinum catalyst films deposited by sputtering and spraying for fuel cell applications, *Thin Solid Films* 683 (2019) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.015>.
- [154] I.A. Volkov, N.P. Simonenko, A.A. Efimov, T.L. Simonenko, I.S. Vlasov, V.I. Borisov, P. V. Arsenov, Y.Y. Lebedinskii, A.M. Markeev, A.A. Lizunova, A.S. Mokrushin, E.P. Simonenko, V.A. Buslov, A.E. Varfolomeev, Z. Liu, A.A. Vasiliev, V. V. Ivanov, Platinum Based

- Nanoparticles Produced by a Pulsed Spark Discharge as a Promising Material for Gas Sensors, *Appl. Sci.* 11 (2021) 526.
<https://doi.org/10.3390/app11020526>.
- [155] H.-J. Kim, J.-H. Lee, Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview, *Sens. Actuators, B* 192 (2014) 607–627.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>.
- [156] J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. Sun, B. Xie, Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors, *Sens. Actuators, B* 132 (2008) 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.01.062>.
- [157] J.L. Rodríguez, E. Pastor, X.H. Xia, T. Iwasita, Reaction Intermediates of Acetaldehyde Oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in Situ FTIR Study, *Langmuir* 16 (2000) 5479–5486. <https://doi.org/10.1021/la9911887>.
- [158] R. Ahmad, S.M. Majhi, X. Zhang, T.M. Swager, K.N. Salama, Recent progress and perspectives of gas sensors based on vertically oriented ZnO nanomaterials, *Adv. Colloid Interface Sci.* 270 (2019) 1–27.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>.
- [159] E. Cui, G. Lu, Modulating photogenerated electron transfer and hydrogen production rate by controlling surface potential energy on a selectively exposed Pt facet on Pt/TiO₂ for enhancing hydrogen production, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 26415–26425. <https://doi.org/10.1021/jp4104933>.
- [160] Y. Gong, X. Wu, J. Chen, W. Li, N. Han, D. Zhang, Y. Chen, Enhanced gas-sensing performance of metal@ZnO core-shell nanoparticles towards ppb-ppm level benzene: The role of metal-ZnO hetero-interfaces, *New J. Chem.* 43 (2019) 2220–2230. <https://doi.org/10.1039/c8nj04621b>.
- [161] Q.A. Drmosh, Z.H. Yamani, Hydrogen sensing properties of sputtered ZnO films decorated with Pt nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12378–12384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.011>.
- [162] NOISH, Documentation for Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLHs)-7783064. National Institute Occupational Safety Health, (<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/7783064.html>), (1996).
- [163] Engieengingtoolbox, Gases - Explosion and Flammability Concentration Limits, https://www.engineeringtoolbox.com/explosive-concentration-limits-d_423.html (2003) 1.
- [164] H.K. Sadhanala, R. Nandan, K.K. Nanda, Understanding the ammonia sensing behavior of filter coffee powder derived N-doped carbon nanoparticles using the Freundlich-like isotherm, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 8860–8865. <https://doi.org/10.1039/c6ta01694d>.
- [165] V. Ambardekar, P.P. Bandyopadhyay, S.B. Majumder, Understanding on the ethanol sensing mechanism of atmospheric plasma sprayed 25 wt.%WO₃-75 wt.%SnO₂ coating, *Sens. Actuators, B* 290 (2019) 414–425.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.003>.
- [166] C. McConnell, S.N. Kanakaraj, J. Dugre, R. Malik, G. Zhang, M.R. Haase, Y.Y. Hsieh, Y. Fang, D. Mast, V. Shanov, Hydrogen Sensors Based on Flexible Carbon Nanotube-Palladium Composite Sheets Integrated with Ripstop Fabric, *ACS Omega* 5 (2020) 487–497.

- <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03023>.
- [167] M. Matsumiya, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, Nano-structured thin-film Pt catalyst for thermoelectric hydrogen gas sensor, *Sens. Actuators, B* 93 (2003) 309–315. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00223-5).
- [168] P. Crozier A., R. Sharma, A. Datye K., Oxidation and Reduction of Small Palladium Particles on Silica, *Microsc. Microanal.* 4 (1998) 278–285. <https://doi.org/10.1017/S143192769898028X>.
- [169] G. Ketteler, D.F. Ogletree, H. Bluhm, H. Liu, E.L.D. Hebenstreit, M. Salmeron, V. Uni, In Situ Spectroscopic Study of the Oxidation and Reduction of Pd (111), (2005) 18269–18273. <https://doi.org/10.1021/ja055754y>.
- [170] G. Vesper, A. Wright, R. Caretta, On the oxidation – reduction kinetics of palladium, 58 (1999) 199–206. <https://doi.org/10.1023/A:1019050522282>.
- [171] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 (2011) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>.
- [172] E. Ismail, M. Khenfouch, M. Dhlamini, S. Dube, M. Maaza, Green palladium and palladium oxide nanoparticles synthesized via *Aspalathus linearis* natural extract, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 3632–3638. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.390>.
- [173] A. Mahana, S.K. Mehta, Potential of *Scenedesmus*-fabricated ZnO nanorods in photocatalytic reduction of methylene blue under direct sunlight: kinetics and mechanism, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 28234–28250. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12682-7>.
- [174] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 104 (1999) 55–60. [https://doi.org/10.1016/s0368-2048\(98\)00312-0](https://doi.org/10.1016/s0368-2048(98)00312-0).
- [175] G.B. Hoflund, H.A.E. Hagelin, J.F. Weaver, G.N. Salaita, ELS and XPS study of Pd/PdO methane oxidation catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 205 (2002) 102–112. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01084-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01084-X).
- [176] R. Toyoshima, M. Yoshida, Y. Monya, Y. Kousa, K. Suzuki, H. Abe, B.S. Mun, K. Mase, K. Amemiya, H. Kondoh, In situ ambient pressure XPS study of CO oxidation reaction on Pd(111) surfaces, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 18691–18697. <https://doi.org/10.1021/jp301636u>.
- [177] D. Zemlyanov, B. Aszalos-Kiss, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Klötzer, In situ XPS study of Pd(1 1 1) oxidation. Part 1: 2D oxide formation in 10⁻³ mbar O₂, *Surf. Sci.* 600 (2006) 983–994. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.020>.
- [178] R. Jing, A. Ibni Khursheed, J. Song, L. Sun, Z. Yu, Z. Nie, E. Cao, A comparative study on the acetone sensing properties of ZnO disk pairs, flowers, and walnuts prepared by hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 591 (2022) 153218. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153218>.
- [179] S.A. Ansari, M.M. Khan, S. Kalathil, A. Nisar, J. Lee, M.H. Cho, Oxygen

- vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm, *Nanoscale* 5 (2013) 9238–9246. <https://doi.org/10.1039/c3nr02678g>.
- [180] A. Marikutsa, M. Rumyantseva, E.A. Konstantinova, A. Gaskov, The Key Role of Active Sites in the Development of Selective Metal Oxide Sensor Materials, *Sensors* 21 (2021) 2554. <https://doi.org/10.3390/s21072554>.
- [181] A.S. Mokrushin, Y.M. Gorban, A.A. Averin, P.Y. Gorobtsov, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Gas sensing properties of AACVD-derived ZnO/Co₃O₄ bilayer thin film nanocomposites, *Ceram. Int.* 50 (2024) 8777–8789. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.194>.
- [182] A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, P. Yu. Gorobtsov, I.A. Arkhipushkin, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov, Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: Electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity, *Appl. Surf. Sci.* 589 (2022) 152974. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974>.
- [183] J. Rogal, K. Reuter, M. Scheffler, Thermodynamic stability of PdO surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.075421>.
- [184] H.L. Skriver, N.M. Rosengaard, Surface energy and work function of elemental metals, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 7157–7168. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.7157>.
- [185] E. Wongrat, N. Chanlek, C. Chueaiarrom, W. Thupthimchun, B. Samransuksamer, S. Choopun, Acetone gas sensors based on ZnO nanostructures decorated with Pt and Nb, *Ceram. Int.* 43 (2017) S557–S566. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.296>.
- [186] S. Science, B. Hreels, G. Viii, the Influence of Temperature and Surface, 208 (1989) 383–403.
- [187] C.L. Hsu, L.F. Chang, T.J. Hsueh, Light-activated humidity and gas sensing by ZnO nanowires grown on LED at room temperature, *Sens. Actuators, B* 249 (2017) 265–277. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.083>.
- [188] H.S. Hong, D.T. Phan, G.S. Chung, High-sensitivity humidity sensors with ZnO nanorods based two-port surface acoustic wave delay line, *Sens. Actuators, B* 171–172 (2012) 1283–1287. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.026>.
- [189] A. Sharma, R. Kumar, P. Varadwaj, Smelling the Disease: Diagnostic Potential of Breath Analysis, *Mol. Diagnosis Ther.* 27 (2023) 321–347. <https://doi.org/10.1007/s40291-023-00640-7>.
- [190] E. Kabir, N. Raza, V. Kumar, J. Singh, Y.F. Tsang, D.K. Lim, J.E. Szulejko, K.H. Kim, Recent Advances in Nanomaterial-Based Human Breath Analytical Technology for Clinical Diagnosis and the Way Forward, *Chem* 5 (2019) 3020–3057. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.08.004>.
- [191] F. Güell, P.R. Martínez-Alanis, S. Khachadorian, J. Rubio-García, A. Franke, A. Hoffmann, G. Santana, Raman and photoluminescence properties of ZnO nanowires grown by a catalyst-free vapor-transport process using ZnO

- nanoparticle seeds, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 253 (2016) 883–888. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552651>.
- [192] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik, T. Srećković, Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 914–921. <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>.
- [193] I. Habib, P. Ferrer, S.C. Ray, K.I. Ozoemena, Interrogating the impact of onion-like carbons on the supercapacitive properties of MXene (Ti_2CT_x), *J. Appl. Phys.* 126 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5112107>.
- [194] D.B. Lioi, G. Neher, J.E. Heckler, T. Back, F. Mehmood, D. Nepal, R. Pachter, R. Vaia, W.J. Kennedy, Electron-Withdrawing Effect of Native Terminal Groups on the Lattice Structure of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes Studied by Resonance Raman Scattering: Implications for Embedding MXenes in Electronic Composites, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 6087–6091. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01194>.
- [195] S.A. Melchior, K. Raju, I.S. Ike, R.M. Erasmus, G. Kabongo, I. Sigalas, S.E. Iyuke, K.I. Ozoemena, High-Voltage Symmetric Supercapacitor Based on 2D Titanium Carbide (MXene, Ti_2CT_x)/Carbon Nanosphere Composites in a Neutral Aqueous Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A501–A511. <https://doi.org/10.1149/2.0401803jes>.
- [196] A.S. Mokrushin, I.A. Nagornov, P.Y. Gorobtsov, A.A. Averin, T.L. Simonenko, N.P. Simonenko, E.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov, Effect of Ti_2CT_x MXene Oxidation on Its Gas-Sensitive Properties, *Chemosensors* 11 (2022) 13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>.
- [197] S. Liu, M. Wang, G. Liu, N. Wan, C. Ge, S. Hussain, H. Meng, M. Wang, G. Qiao, Enhanced NO_2 gas-sensing performance of 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites by in-situ formation of Schottky barrier, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021) 150747. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150747>.